INAUGURALDISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Arno K. SCHULZ

Saarbrücken 1954

1954

Inauguraldissertation

zur

Erlangung des Grades eines

Doctor rerum naturalium

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität des Saarlandes

Prüfungskommission:

Prof. Dr. R. Guillien, Präsident
Prof. Dr. H. Bühler
Prof. Dr. G. Eckart

Thema:

Über das physikalische Verhalten von Glyzerin im flüssigen, glasförmigen und kristallinen Zustand mit besonderer Berücksichtigung der Relaxationsphänomene.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Eingereicht von:

Dipl.-Phys. Arno K. SCHULZ
Landsweiler - Reden
Illingerstrasse 55

Saarbrücken, den 5.IV.1954.

410/55

Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Direktor des Physikalischen Institutes, Herrn Professor Dr. R. Guillien, für die Anregung zu dieser Arbeit, seine freundliche Unterstützung und seine zahlreichen Bemühungen herzlich zu danken.

Ich danke dem Direktor des Institutes für Metallforschung, Saarbrücken, Herrn Prof. Dr. P. Laurent, und Herrn Prof. Dr. H. J. Seemann, die mir freundlicherweise die Ultraschallarbeiten im Institut für Metallforschung ermöglichten,- ferner den Herren H. Schmauch und W. Bentz, die mir mit ihren Erfahrungen auf dem Gebiet der Ultraschalltechnik zur Seite standen.

Herzlichen Dank sage ich allen Herren, die mir durch Überlassung von Geräten halfen,- der Universitätsverwaltung für ihr Entgegenkommen beim Druck dieser Arbeit und beim Antransport von flüssigem Sauerstoff,- sowie der Völklinger Hütte für ihr grosszügiges Zurverfügungstellen von flüssigem Sauerstoff.

Die Arbeit wurde mit der dankenswerten Unterstützung durch den C. N. R. S. durchgeführt.

Inhaltsverzeichnnis:

Seite

I. Zusammenfassung ---------- 3

II. Einleitung ---------- 7

III. Temperaturmessung ---------- 11

IV. Die Dichte und der thermische Ausdehnungskoeffizient von flüssigem, glasigem und kristallinem Glyzerin ---------- 13

a. Bestimmung der Dichte ---------- 13

b. Diskussion der Messergebnisse ---------- 16

V. Dielektrisches Verhalten und durch Relaxation bedingte Dispersionserscheinungen in Abhängigkeit von der Temperatur, Frequenz und Konstitution ---------- 21

a. Versuchsanordnung ------ ---------- 21

1. Der Messkondensator ---------- 21

2. Messverfahren bei Hochfrequenz ---------- 22

3. Messverfahren bei Tonfrequenz ---------- 24

4. Statisches Messverfahren ---------- 26

b. Diskussion der Messergebnisse ---------- 29

1. Die Orientierungs- und Deformationspolarisation ---------- 29

2. Relaxationszeit, Dispersionserscheinungen und komplexe Dielektrizitätskonstante --- 33

3. Über die Abhängigkeit der Relaxationszeit von der Temperatur, der Viskosität, dem Molekülradius und der Kompressibilität ---------- 44

4. Erklärung der Abweichungen der Messergebnisse von der Debye'schen Theorie an Hand der Temperatur- bzw. der Frequenzabhängigkeit von ε' und ε'' - und der Darstellungsarten von Cole- Cole und R. Guillien ---------- 56

5. Ermittlung des Dipolmomentes ---------- 63

6. Über das dielektrische Verhalten im kristallinen Zustand ---------- 66

VI. Der amorphe Schmelzprozess im Zusammenhang mit der spezifischen Wärme und der Entropie -------- 69

VII. Brechungsindex und Molrefraktion von unterkühltem Glyzerin ---------- 74

a. Messverfahren ---------- 74

b. Diskussion der Messergebnisse ---------- 76

VIII. Die Schallgeschwindigkeit und Schallabsorption in flüssigem, glasigem und kristallinem Glyzerin ---------- 79

a. Messverfahren ---------- 79

b. Versuchsanordnung ---------- 82

c. Ermittlung der Schallgeschwindigkeit ------- 87

d. Visuelle Beobachtung der Kristallisation und der Glasbildung ---------- 91

e. Die Ultraschallabsorption ---------- 92

f. Die Dispersion der Schallgeschwindigkeit und der adiabatischen Kompressibilität ----- 100

g. Schallgeschwindigkeit und Molekülstruktur -- 110

IX. Die Wärme- und Temperaturleitfähigkeit von flüssigem, glasigem und kristallinem Glyzerin in Abhängigkeit von der Temperatur ---------- 114

a. Messanordnung ---------- 114

b. Messverfahren ---------- 116

c. Diskussion der Messergebnisse ---------- 117

X. Der spezifische Widerstand von flüssigem, glasigem und kristallinem Glyzerin in Abhängigkeit von der Temperatur ---------- 126

a. Messmethode ---------- 126

b. Diskussion der Messergebnisse ---------- 127

XI. Literaturverzeichnis ---------- 131

Berichtigungen:

S. 45: Für -57,5 °C muss nach der Debye'schen Theorie nach Abb.15 S.48 mit $\tau = 6{,}3 \cdot 10^{-4}$ statt mit 10^{-3} sec. gerechnet werden. Die so erhaltene Kurve (---) kommt weiter nach rechts zu liegen und schneidet die experimentell erhaltene Kurve etwa an der Wendestelle.

S.106: Die in Bild 30 Seite 12 eingezeichnete adiabatische Kompressibilität wurde wegen der nur qualitativen Kenntnis von $\alpha = F(T)$ im gesamten Temperaturgebiet nach der Formel:

$$\beta_{ad} = \frac{1}{\rho u^2}$$

ausgerechnet. Die so ermittelten Werte stimmen ausserhalb des Dispersionsgebietes, innerhalb desselben aber nur in erster Näherung, denn nach Seite 103 folgt:

$$\left(\frac{1}{u} - i\,\frac{\alpha}{\omega}\right)^2 = \rho\,\beta^{*}_{ad}$$

Nach Seite 104:

$$= \rho\left(\beta'_{ad} - i\,\beta''_{ad}\right)$$

$$\mathrm{Re}\left(\frac{1}{u} - i\,\frac{\alpha}{\omega}\right)^2 = \rho\,\beta'_{ad}$$

Hieraus:

$$\beta'_{ad} = \frac{1}{\rho u^2} - \frac{1}{\rho}\left(\frac{\alpha}{\omega}\right)^2$$

In Wirklichkeit kommt also die β'_{ad} - Kurve im Dispersionsgebiet um einen Betrag:

$$\frac{1}{\rho}\left(\frac{\alpha}{\omega}\right)^2 = F(T)$$

tiefer zu liegen, der Abfall der Kurve ist demnach nach tiefen Temperaturen hin steiler und die Wendepunkte liegen bei etwas höheren Temperaturen.

I. Zusammenfassung:

Die vorliegende Arbeit gibt die Ergebnisse einer Untersuchung über das physikalische Verhalten ein und derselben Substanz im flüssigen, glasförmigen und kristallinen Zustand und in den Transformationsgebieten flüssig- glasig, flüssig- kristallin, wieder. Als Messsubstanz diente Glyzerin, welches einen kristallinen Schmelzpunkt von +18 °C besitzt und dessen Transformationsgebiet flüssig- glasig bei etwa -89 °C liegt. Um ein abgerundetes Bild über die Temperatur- und Frequenzabhängigkeit, den kristallinen und amorphen Schmelzprozess zu gewinnen, wurden die Untersuchungen in einem möglichst breiten Rahmen geführt. Wir haben daher eine Gruppe von physikalischen Eigenschaften untersucht, die sich formelmässig miteinander verknüpfen lassen:

1.	Die Dichte	von	+80 °C	bis	-180 °C
2.	Die Dielektrizitätskonstante und die dielektrischen Verluste (von 0 bis 10^6 Hz)	"	+80 °C	"	-180 °C
3.	Den Brechungsindex	"	+80 °C	"	-140 °C
4.	Die Wärmeleitfähigkeit	"	+80 °C	"	-150 °C
5.	Die Ultraschallgeschwindigkeit	"	+100 °C	"	-125 °C
6.	Den spezifischen Widerstand	"	+40 °C	"	-115 °C
7.	Die Viskosität (Meissner)	"	+60 °C	"	- 89 °C
8.	Die spezifische Wärme (Gibson und Giauque)	"	+30 °C	"	-200 °C

Zur Bestimmung des dilatometrischen Verhaltens haben wir ein Verfahren entwickelt, das die Messung der Dichte

im flüssigen, zähen und im festen Zustand gestattet, ohne dass die bei der Abkühlung auftretenden Risse und Sprünge die Messungen beeinflussen oder durch Blasenbildung im zähen Zustand falsche Werte vorgetäuscht werden. Durch Ausschaltung dieser Fehlerquellen können Messungen von Samsoen im Transformationsgebiet flüssig-glasig widerlegt werden. Aus den Dichtemessungen wurde der thermische Ausdehnungskoeffizient errechnet und der Kurvenverlauf gedeutet.

Das dilatometrische Verhalten konnte durch Messung des Brechungsindex an Hand der Formel für die Molrefraktion überprüft werden. Zu diesem Zweck wurde ein nach der Methode von Pulfrich arbeitendes Refraktometer konstruiert, mit welchem Refraktionsmessungen von +100 °C bis -150 °C vorgenommen werden konnten. Nach unseren Messungen bleibt die Molrefraktion im Temperaturbereich von +80 °C bis -140 °C für den nichtkristallinen Zustand bis auf 1% konstant.

Im Zusammenhang mit den dielektrischen Messungen wurde für die Molpolarisation in Abhängigkeit von der Temperatur in der Nähe der Transformationen flüssig-glasig und flüssig-kristallin ein starker Abfall nach tiefen Temperaturen hin gefunden. Ferner wurde aus den dielektrischen Messungen die komplexe Dielektrizitätskonstante ermittelt und die Abweichungen von der Debyeschen Theorie an Hand der Frequenzabhängigkeit, der Darstellungsart von Cole-Cole und einer neuerdings von R.Guillien entwickelten reduzierten Darstellungsart auf eine Verschmierung von Relaxationszeiten zurückgeführt. Die Hauptrelaxationszeit der Dipole wurde insgesamt über neun Zehnerpotenzen in einem Bereich von 100 sec. bis 10^{-7} sec. bestimmt und der Kurvenverlauf mit Hilfe von Literaturwerten weiter bis $3 \cdot 10^{-10}$ Sekunden errechnet. Der entsprechende Temperaturbereich beträgt +50 °C bis -82 °C. Mittels dieser Relaxationszeiten wurde nach der Debye'schen Theorie die Viskosität errechnet, mit den experimentell von W.Meissner erhaltenen Werten verglichen und die Diskrepanzen erklärt.

Im Folgenden wurde eine Messanordnung entwickelt, die die Bestimmung der Ultraschallgeschwindigkeit im flüssigen, glasigen und kristallinen Zustand innerhalb der oben angegebenen Temperaturgrenzen erlaubt und qualitative Aussagen über die Dämpfungsverhältnisse zulässt. Es ist dabei von besonderem Interesse, dass

sich- analog zu den dielektrischen Messungen - durch Relaxation bedingte Dispersionsgebiete für die Schallgeschwindigkeit ermitteln lassen. Die Wendestellen der Kurven, die die Ultraschalldispersion als Funktion von der Temperatur wiedergeben, fallen mit den Dämpfungsmaxima zusammen. (Für 0,5 mHz ~ -35 °C, für 1 mHz ~ -30 °C). Sie liegen um etwa 10 °C tiefer als die entsprechenden Wendestellen der Kurven für die reelle Dielektrizitätskonstante bzw. die Maxima der dielektrischen Verluste bei den gleichen Frequenzen. Aus den Ultraschallmessungen wurde die adiabatische Kompressibilität, - und zusammen mit den Ergebnissen aus den dilatometrischen Versuchen und den Werten für die spezifische Wärme c_p die isotherme Kompressibilität und das Verhältnis der spezifischen Wärmen c_p/c_v, bestimmt. Für die adiabatische Kompressibilität wurde eine Dispersionsformel angegeben, die die Dispersionserscheinungen qualitativ richtig wiedergibt. Ferner wurde die molare Schallgeschwindigkeit (Rao'sche Zahl) bestimmt und versucht, die Ergenisse der Ultraschallmessungen nach dem heutigen Stand der Untersuchungen über den Zusammenhang der Schallgeschwindigkeit mit der Molekülstruktur einzuordnen.

Als nächstes wurde die Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Die Wärmeleitfähigkeit ist im kristallinen Zustand etwa doppelt so gross wie im flüssigen Zustand. Im Transformationsgebiet flüssig- glasig fällt die Wärmeleitfähigkeit nach tiefen Temperaturen hin ab, während die Temperaturleitfähigkeit ein ausgeprägtes Minimum zeigt. Das Verhalten der Wärme- und Temperaturleitfähigkeit wurde an Hand des formelmässigen Zusammenhanges zwischen der Wärmeleitfähigkeit, der Schallgeschwindigkeit, der Dichte und der spezifischen Wärme erklärt. Es konnte gezeigt werden, dass man bei der Berechnung der Wärmeleitfähigkeit mit der eben erwähnten Formel flasche Werte erhält, wenn man die Ergebnisse aus den Ultraschallmessungen nicht berücksichtigt. Ergebnisse einer Arbeit von A.Kardos, der diese Dispersionserscheinungen ignorierte und die für relativ kleine Frequenzen gemessene Schallgeschwindigkeit einsetzte, werden dadurch mit einem prinzipiellen Fehler behaftet.

Als letztes wurde der spezifische Widerstand in den drei Zuständen gemessen. Sein Wert steigt von +45 °C bis -120 °C von etwa 10^7 Ohm auf etwa 10^{17} Ohm. Wegen der sehr hohen Widerstandswerte und der grossen Relaxationszeiten (> 100 sec.) ist der spezifische Widerstand im Transformationsgebiet nur sehr schwer und unsicher zu bestimmen. Im Gegensatz zu Kobeko wurde oberhalb des Transformationsgebietes ein relatives Maximum des spezifischen Widerstandes gefunden, das mit dem Maximum der statischen Dielektrizitätskonstanten zusammen fällt. Als Ursache wurde die Behinderung der Ionenwanderung infolge des gerichteten Dipolfeldes angesehen. Im glasigen Zustand ist der Temperaturkoeffizient für den spezifischen Widerstand wesentlich geringer als im unterkühlten Glyzerin oberhalb des relativen Maximums.

II. Einleitung:

Kristallisationsfähige, flüssige Substanzen sind beim langsamen Abkühlen beim Überschreiten des kristallinen Schmelzpunktes mehr oder weniger stark bestrebt, kristallin zu erstarren. Bei weiterer Verminderung der Temperatur unter den kristallinen Schmelzpunkt nimmt die Kristallisationswahrscheinlichkeit in einem für die Flüssigkeit und die zur Zeit herrschenden physikalischen und mechanischen Gegebenheiten arteigenen Verhältnis zu, sie erreicht schliesslich ein Maximum und beginnt dann wieder geringer zu werden. Die Viskosität wächst bei solchen Unterkühlungen mehr und mehr, und die Flüssigkeit nimmt bei etwa 10^{13} poise (54, 27, 33, 45) innerhalb eines kleinen Temperaturbereiches unter einer charakteristischen Veränderung vieler physikalischer Grössen Eigenschaften an (57, 18), die wir den Gläsern zuzuordnen gewohnt sind. Sowohl der flüssige wie auch der glasige Zustand besitzt keine durchlaufenden Symmetrie- und Periodizitätseigenschaften. (21, 61, 55, 54). Wie sich röntgenographisch zeigen lässt, kommen jedoch beiden Zuständen vom Ort- und bei Flüssigkeiten auch von der Zeitabhängige mikrokristalline Bereiche zu. Dass auch Flüssigkeiten in gewisser Hinsicht eine geordnete Struktur zugeschrieben werden muss, lässt sich schon daraus ersehen, dass der Volumensprung beim kristallinen Schmelzen nur etwa 7 % beträgt (s.S.Kap.IV). Die Raumerfüllung der Moleküle, d.h. das Verhältnis der Summe aller Molekülvolumina zu dem eingenommenen Raum wird also im Vergleich zum kristallinen Zustand nicht viel kleiner. Die Molekülabstände ändern sich nur um etwa 2 %. Die Moleküle stehen also entgegen dem beim Gas verwirklichten Zustand nach wie vor unter dem ordnend wirkenden Krafteinfluss der Nachbarn, dem die thermische Energie entgegen wirkt (53).

Als grobe Regel für die Neigung zur Kristallisation lässt sich sagen, dass einfach gebaute Stoffe wie die Metalle, die Salze und die einfachen organischen Substanzen leicht,- kompliziert gebaute undassoziierende dagegen schwer kristallisieren (22). Zu dieser letzten Gruppe gehören beispielsweise die Alkohole ($C_nH_m(OH)_k$) und die Hochpolymeren. H. Harms (20) hat bei der Untersuchung der Energieverhältnisse der OH-OH-Bindung gefunden, dass bei der Assoziation der

polaren OH- Gruppen je nach Art der Zusammenlagerung

a) eine Verkleinerung des Dipolmomentes
(Quadrupolbildung)

b) eine Vergrösserung des Dipolmomentes
(Kettenassoziation)

eintreten kann, wobei die Kettenassoziation energetisch bevorzugt ist. Den Polymerisations- und Aggregationserscheinungen wirkt die Temperatur entgegen. Nach röntgenographischen Untersuchungen von A. Prietzschk bilden die Alkohole bei tiefen Temperaturen Ketten von beträchtlicher Länge, die zusammen mit der der Andrade'schen Formel für die Viskosität

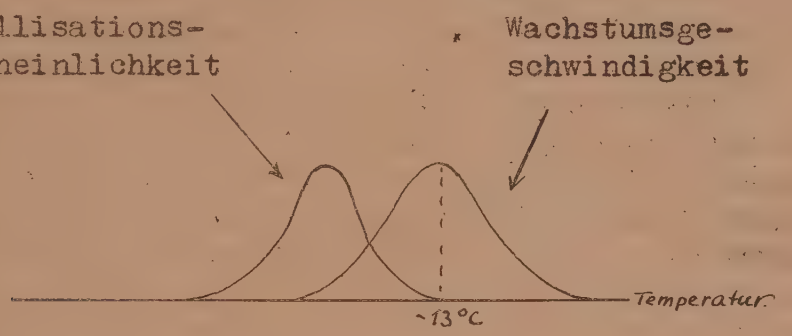
$$\eta = A\, e^{\frac{B}{kT}} \qquad T = \text{abs. Temp.}$$

zu Grunde liegenden Annahme der Platzwechselwahrscheinlichkeit die Ursache der starken Viskositätszunahme ist.

Der Transformation flüssig- kristallin ist ein scharf definierter Temperaturpunkt zuzuschreiben, während sich der Übergang flüssig- glasig in einem mehr oder minder ausgedehnten Temperaturbereich vollzieht. Beim Unterkühlen sollte man beim Passieren des kristallinen Schmelzpunktes kein abnormales physikalisches Verhalten erwarten, da der Flüssigkeitscharakter gewahrt bleibt. Trotzdem haben z.B. C.Dodd und G.N.Roberts (10) bei der Unterkühlung von Phenyläther, Menthol und Azoxybenzol für den Verlauf der Dielektrizitätskonstanten am kristallinen Schmelzpunkt einen kleinen Knick gefunden, dergestalt, dass unterhalb des kristallinen Schmelzpunktes die Dielektrizitätskonstante bei abnehmender Temperatur stärker anwächst als oberhalb.

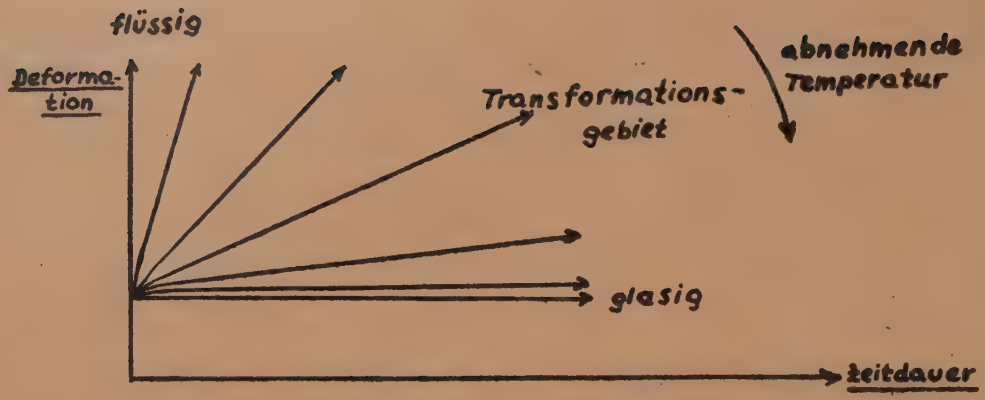
Andere interessante Erscheinungen in diesem Gebiete beschreibt W.Rau (46), der bei der wiederholten Unterkühlung von ein und denselben Wassertropfen bei visueller Beobachtung fand, dass sich das Spektrum der bei einer bestimmten Temperatur sichtbar werdenden Kristallisationszentren mit der Anzahl der vorgenommenen Unterkühlungen zu tieferen Temperaturen hin verschob, und zwar bei 10 Unterkühlungen von etwa -6 °C zu -13 °C. Auch bei Abwesenheit von Kristallisationskeimen gelang die Eiskeimbildung durch Einschalten eines elektrischen Feldes (47).

In der vorliegenden Arbeit diente als Versuchssubstanz Glyzerin. Der kristalline Schmelzpunkt liegt bei +18 °C, das Transformationsgebiet flüssig- kristallin bei etwa -89 °C. Der kristalline Zustand konnte erhalten werden, wenn die Flüssigkeit auf tiefe Temperatur abgekühlt und dann innerhalb etwa eines Tages auf ungefähr null Grad erwärmt wurde (16). Bei schnellerer Erwärmung trat entweder überhaupt keine oder nur teilweise Kristallisation ein, der Rest blieb flüssig. Man kann sich dieses Verhalten erklären, wenn man annimmt, dass das Maximum der Bildungswahrscheinlichkeit von Kristallisationskeimen bei tieferen Temperaturen liegt als das bei etwa -13 °C liegende Maximum der Geschwindigkeit des Kristallwachstums (59).



Wie die Skizze zeigt, kann man bei langsamer Erwärmung bei -13 °C z.B. normalerweise keine Kristallisation erhalten, obwohl der Wachtumsgeschwindigkeit dort ein Maximum zukommt.

In der Nähe des Transformationsgebietes flüssig- glasig erreicht allgemein die Relaxationszeit der translatorischen und rotatorischen Freiheitsgrade die Grösse von Sekunden und Minuten und geht unterhalb desselben gegen unendlich. Die Substanz braucht also beim Einwirken einer Störkraft z.B. eines Druckes, einer Temperaturänderung, bei Dipolsubstanzen auch eines elektrischen Feldes, die oben erwähnten Zeiten um in den neuen Gleichgewichtszustand überzugehen. Hieraus lässt sich schon ersehen, dass in diesem Gebiete auch die statischen Messungen - wie das z.B. in dem folgenden Bild für die Deformation skizziert ist (23), -von der Versuchszeit abhängig werden. Der Zustand ist also nicht mehr allein durch die Zahl und Art der Moleküle und die Temperatur definiert.

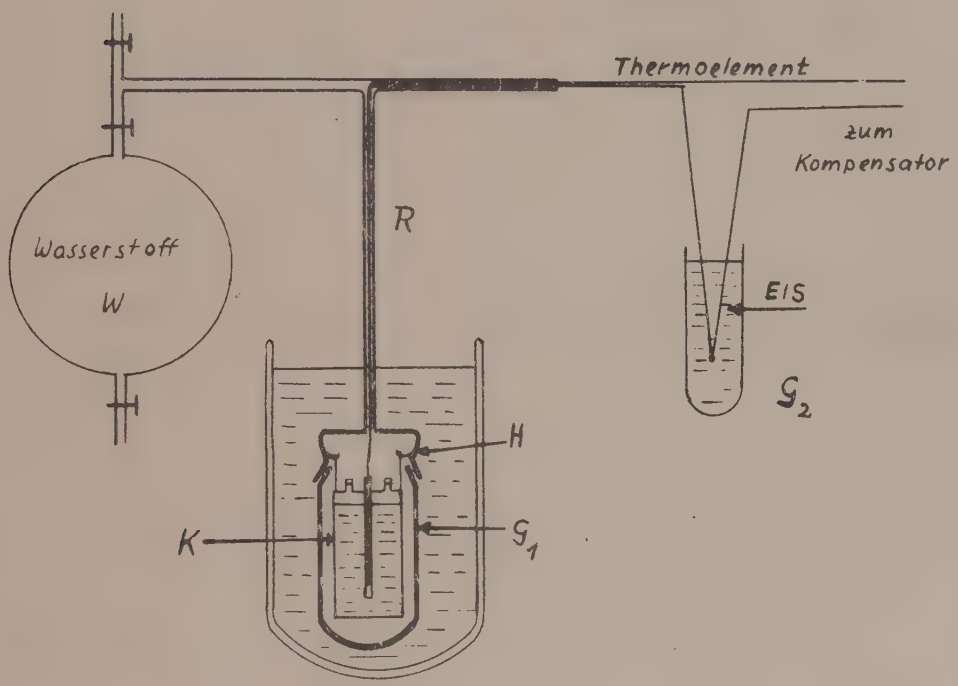


Im Glaszustand befindet sich die Substanz thermodynamisch nicht im inneren Gleichgewicht. Die Struktur des Glases ist durch Zufall durch Einfrieren der zur Zeit des Überschreitens des Transformationsgebietes gültigen Flüssigkeitsstruktur entstanden. Die Moleküle sind zum Teil in Lagen fixiert, die den Rändern von Potentialmulden entsprechen und in denen sie im wesentlichen nur noch Pendelbewegungen ausführen können, während es nur einem sehr kleinen Teil der Moleküle durch thermische Fluktuation gelingt, sich auf energetisch bessere Plätze zu begeben. Einen Überblick über die Transformationsgebiete gibt folgende Tabelle:

Stoff	Transf. Geb. flüss.-glas.	Autor	kristall. Schmelzpkt.
Mineralgläser	+400 +600 °C		
Salicin	~ +43 °C	59	
Selen	~ +30 °C	59	+220 °C
Kolophonium	~ +30 °C	59	
Schellack	~ +30 °C	59	
Glyzerin	~ -89 °C		+18
25% KOH-Lösung	~ -116 °C	30	
Propylenglycol	~ -120 °C	42	
Phosphorsäure	~ -121 °C	30	+41,8
Schwefelsäure	~ -127 °C	30	+10,5
Wasser	~ -126 °C	45,29,30	0
i-Butylalkohol	~ -155 °C	29	-108
Propylalkohol	~ -183 °C	42	-126
Äthyläther	~ -183 °C	30	-123,4
Äthylalkohol	~ -183 °C	42	-114

III. Temperaturmessung:

Die Temperatur wurde mit einem Eisen-Konstantan- Haardrahtthermoelement gemessen. Die Eichung geschah nach der Haltepunktmethode: In einem Glasgefäss G_1 hing, mittels drei dünner Fäden an den Haken H befestigt, ein dünnwandiges , zylindrisches Kupfergefäss K, in das ein sehr dünnwandiges Neusilberröhrchen eingelötet war. In diesem Neusilberröhrchen befand sich das zu eichende Thermoelement, dessen beiden freien Enden nach aussen geführt wurden. Die Thermospannung wurde mittels eines Kompensators gemessen. Als Spannungsnormal diente ein Weston-Element.



Als Eichflüssigkeiten wurden Substanzen gewählt, die sich nicht leicht unterkühlen. Sie wurden in das Kupfergefäss K gefüllt. Dann wurde das Gefäss G_1 evakuiert und in eine Kühlflüssigkeit getaucht, deren Temperatur tiefer als der Schmelzpunkt der Eichflüssigkeit in dem Metallgefäss K lag. Mit Hilfe des Wasserstoffbehälters W konnte die Abkühlgeschwindigkeit von K so gewählt werden, daß beim Erreichen des Schmelzpunktes der darin befindlichen Flüssigkeit die Thermospannung lange konstant blieb. Als Kühlbad

diente eine Kohlensäureschnee-Alkohol-Mischung bzw. flüssiger Sauerstoff, je nach dem Schmelzpunkt der Flüssigkeit in K. Als Eichflüssigkeit geeignet erwiesen sich (60):

Wasser	0	°C
Tetrachlorkohlenstoff	-22,85	"
Chlorbenzol	-45,35	"
Chloroform	-63,5	"
Äthylacetat	-83,6	"
Schwefelkohlenstoff	-111,8	"
Äthyläther	-123,3	"
Methylcyclohexan	-126,85	"
flüss. Sauerstoff	-183,-	"

IV. Die Dichte und der thermische Ausdehnungskoeffizient von flüssigem, glasigem und kristallinem Glyzerin.

a) Die Bestimmung der Dichte:

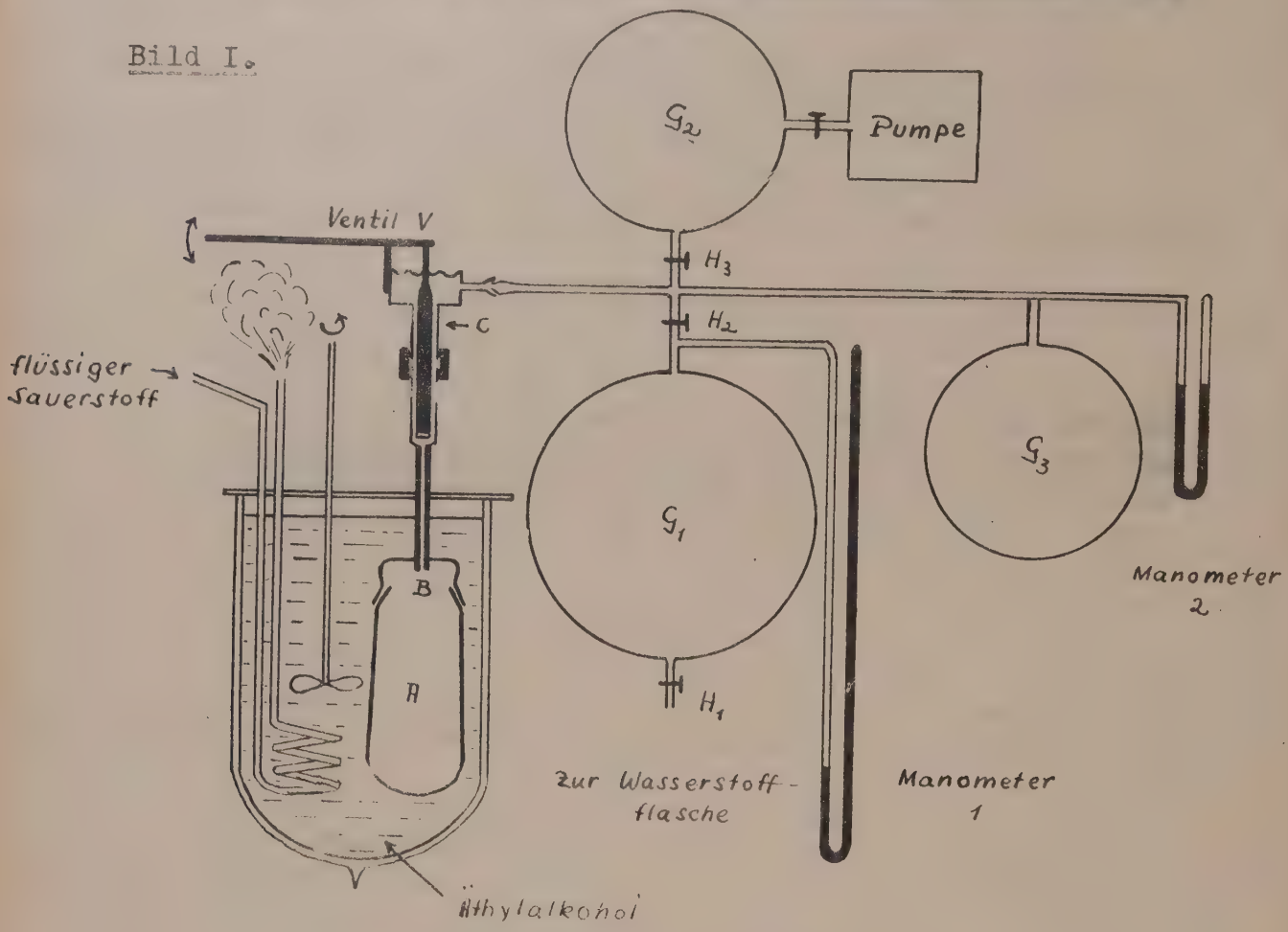
Die Bestimmung der Dichte von unterkühltem Glyzerin in einem Temperaturbereich von etwa +80 °C bis zum Siedepunkt des Sauerstoffs bietet insofern Schwierigkeiten, als einerseits in diesem Gebiet die Viskosität von kleinen Werten, bei uns etwa 1 poise, bis zu etwa 10^{13} poise in der Gegend des Transformationsgebietes flüssig-glasig wächst und dann in die Grössenordnung der den Festkörpern arteigenen Werte steigt (s.Kap.V,b,3), andererseits die zähe Substanz mit der Wand des Messgefässes verklebt, so dass bei Temperaturminderung die Gefahr besteht, dass die äusseren Abmessungen der Probe unverändert bleiben uns sich statt dessen Hohlräume bilden. In diesem Fall wird der gemessene Ausdehnungskoeffizient null.

Für unsere Messungen änderten wir ein von A.Eucken und E.Lindenberg entwickeltes Messverfahren unseren Zwecken entsprechend ab. Die Substanz wurde in eine sehr dünne, etwa 130 ccm fassende Gummiblase defüllt, die sich in einem ihrer Form nachgebildeten Glasgefäss A befand.(Bild 1). Auf dem Rand des Messgefässes A lag ein Messingring M_1, über den der Rand der Gummiblase hinweggezogen und durch Einklemmen des Messingringes M_2 befestigt wurde. Damit die Luft hinter der Gummihaut abgesaugt werden konnte, waren in dem Messingring M_1 Bohrungen vorhanden. Das Glasgefäss A wurde mit dem Glasschliff B, der oben in eine 0,03 mm weite Kapillare auslief, verschlossen. Die obere Öffnung der Kapillare konnte durch Heben und Senken des Messingbolzens C, an dessen unterer Seite ein Weichgummischeibchen aufgeklebt war, freigegeben bzw. gesperrt werden. Wie man sieht, wird bei dieser Messmethode die Bildung von Hohlräumen innerhalb der Substanz vermieden, im kristallinen und glasigen Zustand bei Temperaturverminderung auftretende Risse und Sprünge beeinflussen die Dichtemessung nicht.

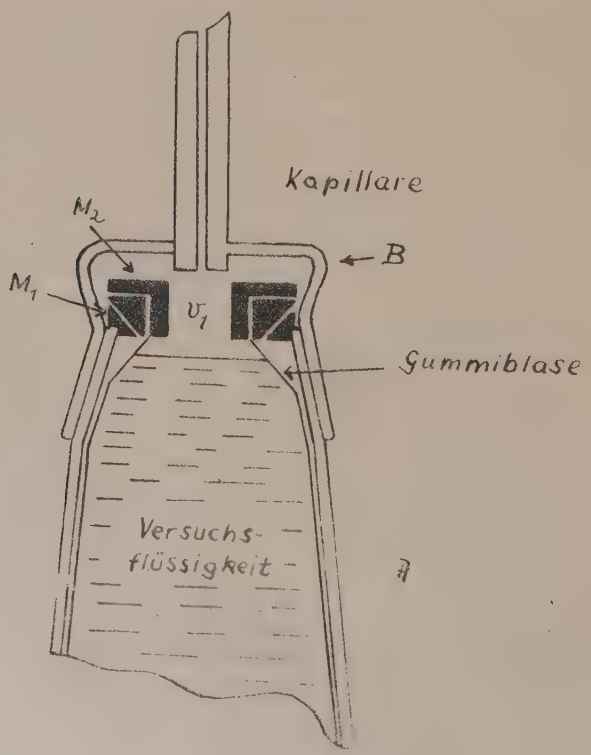
Der Messvorgang ist folgender: Die gesamte Apparatur wird evakuiert. Durch Bedienen des Hahnes H_1 und des Ventiles V lässt man Wasserstoff aus dem Ballon G_1

Apparatur zur Messung des Ausdehnungskoeffizienten

Bild I.



Oberer Teil des Messgefässes.



in das Messgefäss A einströmen. Der Gasdruck p_1 über dem Glyzerin in dem Messraum A wird bei geschlossenem Hahn H_2 an dem Manometer 1 abgelesen. Wegen des Schliffes an dem Messgefässes wurde dieser Druck stets kleiner als der Athmosphärendruck gewählt. Nach Schliessen des Ventiles V wird der übrige Raum der Apparatur bis auf den am Manometer 2 ablesbaren Druck p_2 ausgepumpt. Öffnet man nun das Ventil V, so expandiert das in dem Messgefäss vorhandene Gasvolumen V_1 (Temperatur T_1) auf das Volumen der gesamten Apparatur (Temp. T_2). Am Manometer 2 wird der Druck p_{12} abgelesen. Ist V_{2a} das Volumen der Apparatur ohne das des Messraumes A bei dem Druck p_2, V_{2b} das entsprechende bei dem Druck p_{12}, wobei V_{2a} und V_{2b} sich durch die infoge Änderung der Manometeranzeige des Manometers 2 bedingte Volumenänderung dV voneinander unterscheiden, so gilt:

$$p_1 V_1 = n_1 R T \qquad \text{oder} \qquad \frac{p_1 V_1}{T_1} = n_1 R$$

$$p_2 V_{2a} = n_2 R T \qquad \text{oder} \qquad \frac{p_2 V_{2a}}{T_2} = n_2 R$$

mit $n_1 + n_2 = n$; R = allgem. Gaskonstante.

Nach der Expansion gilt entsprechend:

$$\frac{p_{12} V_1}{T_1} + \frac{p_{12} V_{2b}}{T_2} = (n_\alpha + n_\beta) R$$

$$= \frac{p_1 V_1}{T_1} + \frac{p_2 V_{2a}}{T_2}$$

Hieraus folgt:

$$V_1 = \frac{p_{12} V_{2b} - p_2 V_{2a}}{p_1 - p_{12}} \cdot \frac{T_1}{T_2}$$

Aus dem Kurvenverlauf von V_1 in Abhängigkeit von der Temperatur, den Abmessungen und Materialkonstanten von Glas, Messing und der Gummiblase kann die Dichte und hieraus der Ausdehnungskoeffizient errechnet werden. Das Gasvolumen V_2 der Apparatur wurde durch Aus-

wägen mit Quecksilber bestimmt.

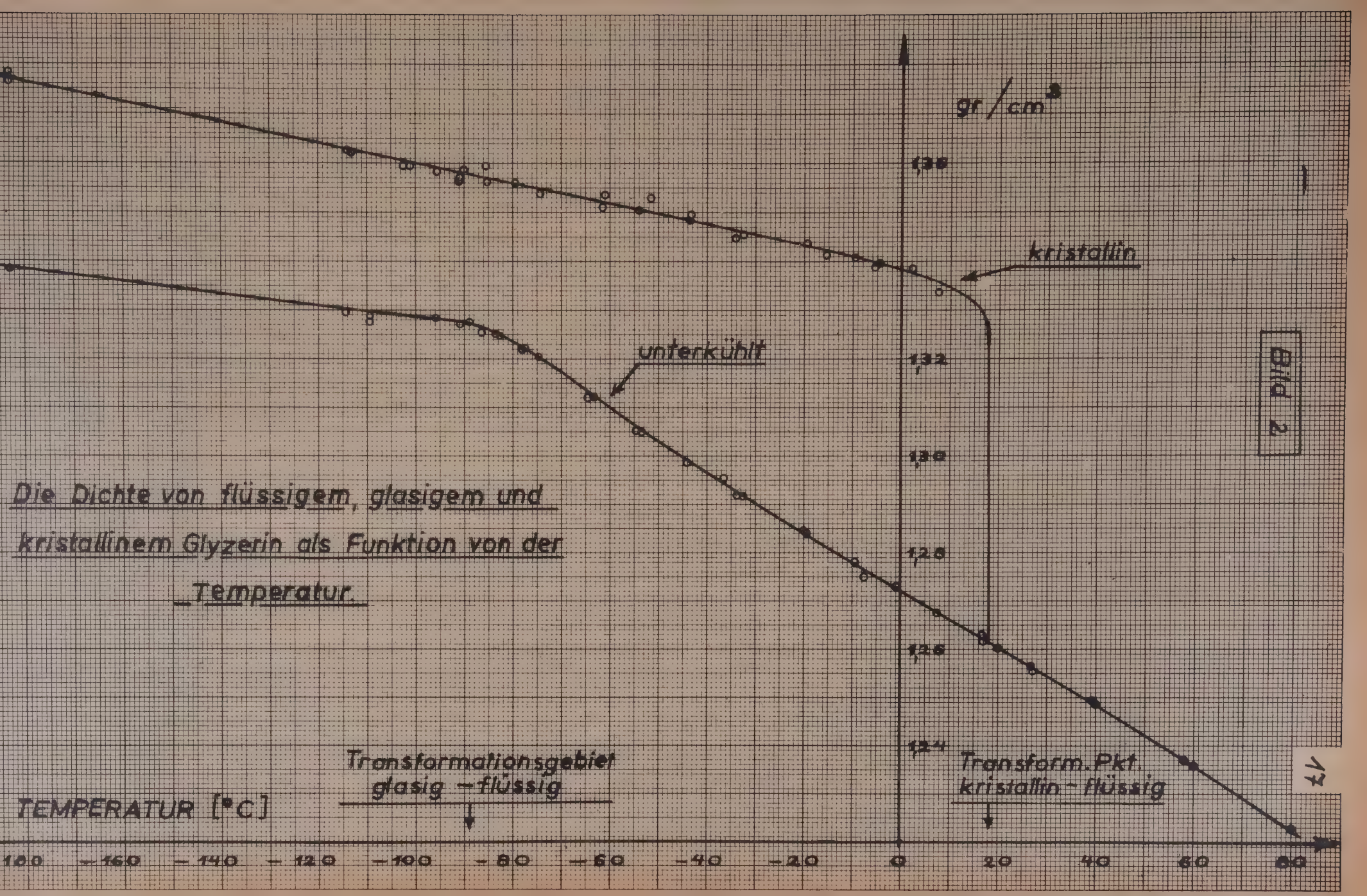
Das Messgefäss A befand sich in einem Dewargefäss, das bei Untersuchungen bis -114 °C mit Äthylalkohol, bei -183 °C mit flüssigem Sauerstoff gefüllt war. In dem ersten Falle wurde der Alkohol mittels einer flüssigen Sauerstoff führenden Kühlschlange gekühlt und die Kühlflüssigkeit zur Vermeidung von Temperaturgefällen durch ein Rührwerk in Bewegung gehalten. Besondere Vorsicht war wegen der gleichzeitigen Anwesenheit von Wasserstoff, flüssigem Sauerstoff und Alkohol in ein und demselben Dewargefäss geboten. Ein Eisen-Konstantan-Thermoelement befand sich an der Wandung des Messgefässes. Bild 2 Seite 17 gibt die Dichte ϱ , Bild 3 Seite 19 den Ausdehnungskoeffizienten:

$$\alpha = \frac{\Delta V}{V} = \left(\frac{V_2}{m} - \frac{V_1}{m}\right)\frac{m}{V} = \frac{\varrho_2 - \varrho_1}{\varrho_2 \varrho_1}\,\overline{\varrho}$$

in Abhängigkeit von der Temperatur wieder.

b. Diskussion der Messergebnisse:

Der kristalline Zustand wurde, wie bei allen Messungen, dadurch erhalten, dass man die Messubstanz auf etwa -100 °C brachte und sie sich dann in etwa zwei Tagen auf etwa +10 °C erwärmen liess. Der Verlauf der Kurven für die Dichte und den Ausdehnungskoeffizienten wird verständlich, wenn man bedenkt, dass die Entropie des idealen Kristalles nach dem Nernst'schen Wärmesatz in der Nähe des absoluten Nullpunktes null,- und die Substanz einem Zustand höchster Ordnung- zustrebt. Die Gitterplätze sind alle planmässig besetzt und die thermische Energie reicht nicht aus, um die Teilchen zum Verlassen ihrer Potentialmulden zu veranlassen. Beim idealen Kristall ist allen Teilchen gleicher Art und Lage die gleiche Aktivierungsenergie zuzuordnen. Infolgedessen ist es den Teilchen erst bei Erreichen des Schmelzpunktes in grösserer Zahl möglich, ihre Gitterplätze zu verlassen und - soweit dies bei symmetrischen Teilchen nicht schon vorher der Fall war - Rotationen auszuführen. Durch die Besetzung von Gitterzwischenplätzen wird das ursprüngliche Gitter auseinander getrieben und aufgelockert, was sich in einem Sprung


gr / cm³
1,36
1,32
1,30
1,28
1,26
1,24
kristallin
unterkühlt
Fig. 2
Die Dichte von flüssigem, glasigem und kristallinem Glyzerin als Funktion von der Temperatur.
Transformationsgebiet glasig – flüssig
Transform. Pkt. kristallin – flüssig
TEMPERATUR [°C]
-100
-160
-140
-120
-100
-80
-60
-40
-20
0
20
40
60
80

im Volumen und der Viskosität bemerkbar macht. Die Abnahme der Dichte von kristallisiertem Glyzerin ist im wesentlichen durch Zunahme der Schwingungsenergie der Partikel gegeben.

Den Glaszustand können wir uns aus dem Kristall durch Einbau zahlreicher Gitterfehlstellen entstanden denken. Wir finden eine Vielzahl mikrokristalliner Bereiche, die sich durch ihre Grösse, ihre Orientierung und die Art ihres Überganges zu den Nachbarbereichen voneinander unterscheiden. Wegen des Fehlens durchlaufender Symmetrie- und Periodizitätseigenschaften kann man sich die Struktur des Glases durch ein stark verwackeltes, fehlerhaftes Gitter dargestellt denken. Dadurch, dass die einzelnen kristallinen Bereiche gegeneinander verkantet, zahlreiche Zwischengitterplätze besetzt und Gitterstellen leer sind, besitzt das Glyzerin im Glaszustand eine geringere Dichte und Festigkeit als im kristallinen Zustand, während der Ausdehnungskoeffizient etwa die gleiche Grösse hat. Im glasigen Zustand gibt es eine grosse Zahl von Teilchen, denen eine im Vergleich zum idealen Kristall kleinere Aktivierungsenergie zukommt als im kristallinen Zustand. Eine merkliche Teilchenzahl ist schon in der Gegend von -90 °C zu Platzwechseln und mehr oder weniger gehemmten Rotationsbewegungen in der Lage. Durch gegenseitige Beeinflussung werden auch benachbarte Teilchen, die sich in einer Umgebung höheren Ordnungszustandes befinden, zu Platzwechseln veranlasst. Dadurch wird das Gitter innerhalb eines kleinen Temperaturbereiches auseinander getrieben, was in einem Abfall der Dichte und einem raschen Anstieg des Ausdehnungskoeffizienten zum Ausdruck kommt und für das Transformationsgebiet flüssig-glasig charakteristisch ist. In der Nähe und unterhalb des Transformationsgebietes ist die Substanz thermodynamisch nicht im Gleichgewicht, da mit abnehmender Temperatur die Zeit, die zur Einstellung des Gleichgewichtes erforderlich ist, wächst, im Transformationsgebiet die Grösse von Minuten überschreitet und innerhalb weniger Temperaturgrade grösser als die für die Untersuchung angesetzte Zeit wird. Über dieses Verhalten wird in den folgenden Kapiteln noch ausführlicher zu sprechen sein.

Man erhält - je nach der Abkühlgeschwindigkeit - unterhalb des Transformationsgebietes in der Grösse etwas variierende Werte. Der Temperaturbereich, der

Der Auslöschungskoeffizient α von flüssigem, glasigem und kristallinem Glyzerin in Abhängigkeit von der Temperatur.

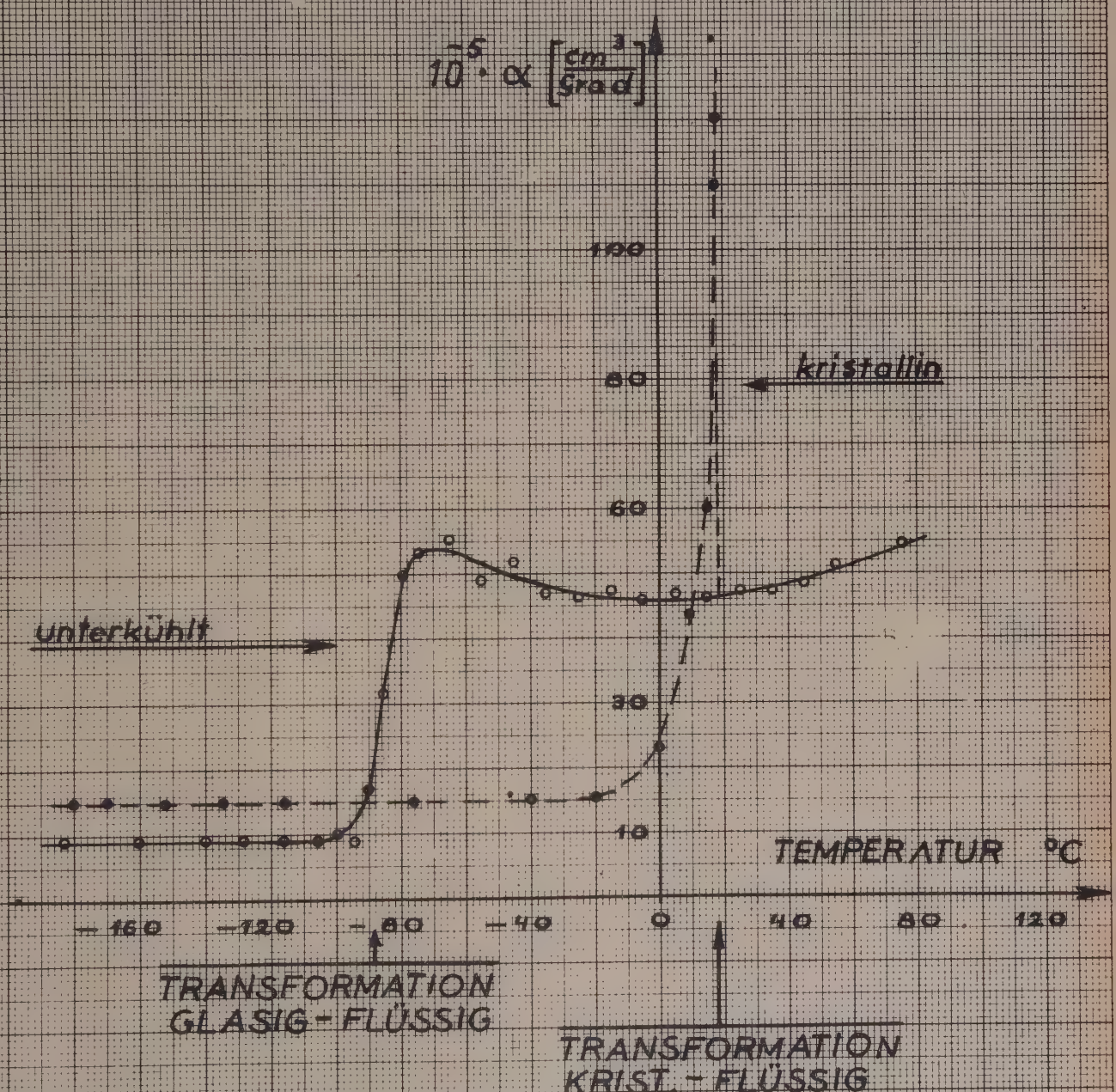


Bild 3

den Kurven in den Darstellungen 2 und 3 auf Seite 17 und 19 entspricht, wurde in etwa 20 Stunden durchlaufen.

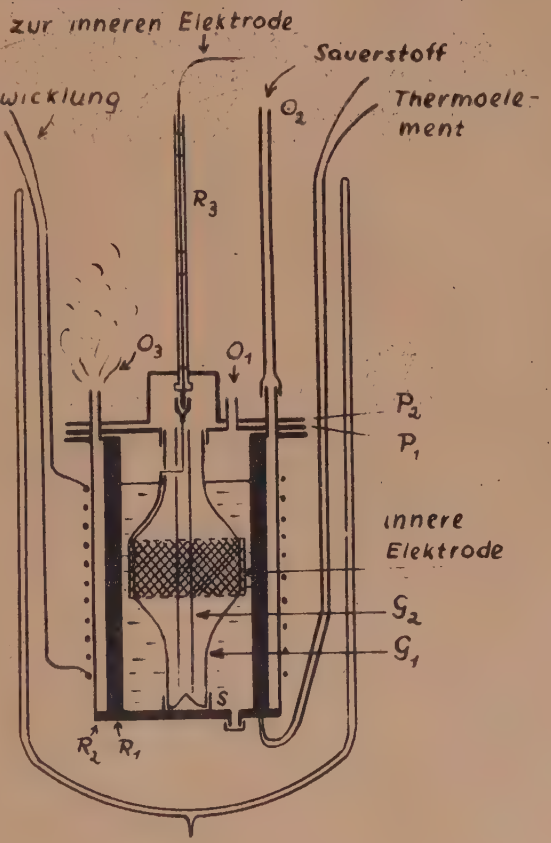
Samsoen hat die Dichte von unterkühltem Glyzerin gemessen (22) und erhielt für den Ausdehnungskoeffizienten bei Zimmertemperatur halb so grosse Werte und - wahrscheinlich wegen der anfangs erwähnten Messschwierigkeiten - schon bei etwa -60 °C einen Knick in der Kurve für die Dichte. Unsere Werte für die Dichte und den Ausdehnungskoeffizienten stimmen praktisch mit den für Zimmertemperatur und Temperaturen bis +90 °C aus F.Kohlrausch:"Praktische Physik" Bd.II, (23), - D'Ans-Lax: "Taschenbuch für Chemiker und Physiker",(24), - und Beilsteins "Handbuch der organischen Chemie",Bd.I, 2.Erg.Bd. 1-151, zu entnehmenden Werten überein.

V. Dielektrisches Verhalten und durch Relaxation bedingte Dispersionserscheinungen in Abhängigkeit von der Temperatur, der Frequenz und der Konstitution.

a) Versuchsanordnung:

1. Der Messkondensator:

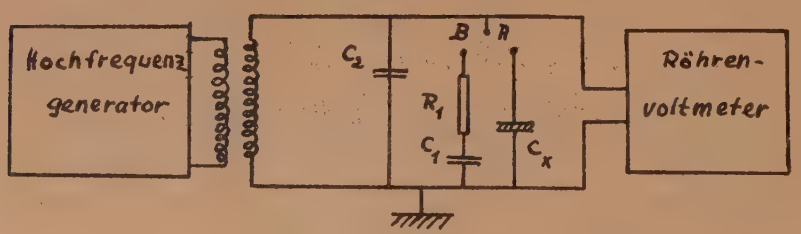
Ein Glasgefäss G_1 war mittels eines Schlitzfusses S zentrisch in einem koachsialen Rohrsystem R_1 und R_2 gelagert. Auf den bauchigen Teil des Glasgefässes war ein ein dünnwandiges Messingrohr als innere Elektrode geschoben, während das dickwandige Rohr R_1 die äussere, auf Erde liegende Elektrode des Zylinderkondensators darstellte. Der Elektrodenabstand betrug etwa 2 mm, die Leerkapazität etwa 25 pf. Das obere Ende des Gefässes G_1 wurde durch Aufschrauben der Platte P_1 ebenfalls durch einen Schlitzfuss reproduzierbar fest gelagert. Zentrisch innerhalb des Glasgefässes G_1 befand sich ein dünnes Glasröhrchen G_2, an dessen oberem Ende sich eine Buchse befand, die durch einen dünnen Kupferdraht mit der inneren Elektrode verbunden war. Beim Aufschrauben der Platte P_2 schob sich ein kleiner Bananenstecker in diese Buchse und stellte mittels eines



Kupferdrahtes, der durch Trolitulstücke in einem sehr dünnwandigen Neusilberrohr R_3 gelagert war, verlustlos die Verbindung der inneren Elektrode mit der Spannungsquelle dar. Die Messflüssigkeit wurde durch die Öffnung O_1 in den Kondensator eingefullt. Um eine Blasenbildung innerhalb des Dielektrikums zu vermeiden, wurden Flüssigkeitskondensator und Messubstanz auf etwa +60 °C erwärmt, wobei sich die Viskosität des Glyzerins von etwa 16 poise auf 0,6 poise verminderte. Durch die Öffnung O_2 wurde tropfenweise flüssiger Sauerstoff zugeführt, der in dem Hohlraum zwischen R_1 und R_2 verdampfte, das dickwandige, als äussere Elektrode dienende Rohr R_1 abkühlte und bei O_3 wieder austrat. Um den Meßkondensator war eine Heizspirale gewunden. Die gesamte Apparatur war in Glaswolle verpackt und hing,- durch das Neusilberrohr R_3 gehaltert, in einem tiefen Dewargefäss. Die Temperatur wurde mit einem Eisen-Konstantan-Thermoelement ,das durch eine kleine Öffnung am Boden des Rohres R_1 bis in die Höhe der inneren Elektrode geführt war, gemessen.

2. Messverfahren bei Hochfrequenz:

Im Gebiet von 100 bis 1000 kHz wurde die Dielektrizitätskonstante und der dielektrische Verlustfaktor mittels einer Resonanzmethode gemessen. Das Messverfahren besteht darin, den verlustbehafteten Messkondensator C_x durch einen verlustfreien Kondensator, der mit



C_2 = verlustloser Drehkondensator, ungeeicht
C_1 = verlustfreier Drehkondensator, geeicht
C_x = Flüssigkeitskondensator

einem kapazitätsfreien ohmschen Widerstand R_1 in Reihe liegt, zu ersetzen. Der Leitwert des aus L, C_2,C_1 und R_1 bestehenden Kreises beträgt:

$$1) \qquad G = \sqrt{\left(\frac{R_1}{R_1^2+\left(\frac{1}{\omega C_1}\right)^2}\right)^2 + \left(\omega C_2 - \frac{1}{\omega L} + \frac{\frac{1}{\omega C_1}}{R_1^2+\left(\frac{1}{\omega C_1}\right)^2}\right)^2}$$

Das Messverfahren geht so vonstatten, dass man durch Schliessen des Schalters A den auf der Temperatur T befindlichen Messkondensator C_x, den man sich in seiner Wirkung gleich einer Reihenschaltung eines ohmschen Widerstandes R_1 mit einer Kapazität C_1 denkt, in den Kreis schaltet. Man kann dann bei einer festen Frequenz durch Regeln der verlustfreien Kapazität C_2 den Leitwert G des Kreises für

$$2) \qquad \omega C_2 = \frac{1}{\omega L} - \frac{\frac{1}{\omega C_1}}{R_1^2+\left(\frac{1}{\omega C_1}\right)^2}$$

zu einem Minimum machen. Das Röhrenvoltmeter zeigt dann eine maximale Spannung U_0 an. Nun schaltet man den Messkondensator aus dem Kreis und ersetzt ihn durch Schliessen des Schalters B durch R_1 und C_1 und versucht wieder dieselbe Spannung am Röhrenvoltmeter zu erhalten. Wenn der Messkondensator kleine Verluste hat, also für $tg\delta \ll 1$, gilt:

$$R_1\omega C_1 \ll 1 \qquad \text{bzw.} \qquad R_1 \ll \frac{1}{\omega C_1}$$

Das erste Glied unter der Wurzel der Glg.1 kann dann vernachlässigt werden und die Bedingung 2 ist praktisch nur noch von C_1 abhängig. Man schaltet bei $R_1 = 0$ durch Variation von C_1 auf maximale Spannung und vergrössert dann bei konstantem C_1 den Widerstand R_1, bis das Röhrenvoltmeter wieder die gleiche Spannung U_0 wie bei eingeschaltetem Messkondensator anzeigt.

Im Gebiet hoher dielektrischer Verluste gilt für den dielektrischen Verlustfaktor

$$tg\delta \gtrsim 1 \qquad \text{d.h.} \qquad R_1 \gtrsim \frac{1}{\omega C_1}$$

Das erste Glied unter der Wurzel der Gleichung 1 darf nicht mehr vernachlässigt werden, die Gleichung 2 ist von C_1 und R_1 abhängig. Man kann dann am Röhrenvoltmeter die Spannung U_0 nur dann richtig erreichen, wenn sich durch gleichzeitiges Verändern von R_1 und C_1 zu der Spannung U_0 hintastet. Die Messgenauigkeit wird in-

folge Abflachung der Resonanzkurve geringer. Als veränderlicher Widerstand R_1 diente ein ungeeichtes Kohleschichtpotentiometer, dessen Widerstandswert nach jeder Messung mit einem Kreuzspulohmmeter von Hartmann & Braun nachgemessen wurde.

Der bei der Spannung $U_0 \exp(i\omega t)$ durch die Ersatzschaltung fliessende Strom ist gegeben durch:

$$i = \frac{U_0 e^{i\omega t}}{R_1 + \frac{1}{i\omega C_1}} = i\omega \left\{ \frac{C_1}{1+(R_1\omega C_1)^2} - \frac{i R_1 \omega C_1^2}{1+(R_1\omega C_1)^2} \right\} U_0 e^{i\omega t}$$

Andererseits ist der durch den verlustbehafteten Flüssigkeitskondensator fliessende Strom:

$$i = \frac{d}{dt}\left\{ \varepsilon^* C_0 U_0 e^{i\omega t} \right\} = i\omega \left\{ \varepsilon' - i\varepsilon'' \right\} C_0 U_0 e^{i\omega t}$$

wenn ε^* die komplexe Dielektrizitätskonstante ist. Durch Vergleich der rechten Seiten der beiden letzten Gleichungen folgt für die reelle Dielektrizitätskonstante:

$$\varepsilon' = \frac{1}{1+(R_1\omega C_1)^2} \frac{C}{C_0}$$

$$\varepsilon'' = \frac{R\omega C_1}{1+(R_1\omega C_1)^2} \frac{C}{C_0}$$

und wegen $\operatorname{tg}\delta = \varepsilon'/\varepsilon''$:

$$\operatorname{tg}\delta = R_1\omega C_1$$

3. Messverfahren bei Tonfrequenz:

Im Tonfrequenzgebiet wurde nach der Methode von Giebe und Zickner im Substitutionsverfahren gemessen: Im Zweig 1 der Brückenschaltung (Bild 4) liegt der Messkondensator C_X parallel zu einem Kondensator C_Z. Der Normalkonsator C_N ist ausgeschaltet. Durch Variieren der übrigen Brückenelemente bringt man die Punkte A und B auf gleiche Spannung. Die Nullstellung kann mit einem Kathodenstrahloszillographen ermittelt werden. Alsdann wird der Flüssigkeitskondensator C_X durch einen verlustfreien Normalkondensator C_N substituiert. Unter Konstanthaltung aller anderen Brückenelemente wird durch gleichzeitiges Variieren von C_N und C_4 wieder auf $U_{AB}=0$ gestellt.

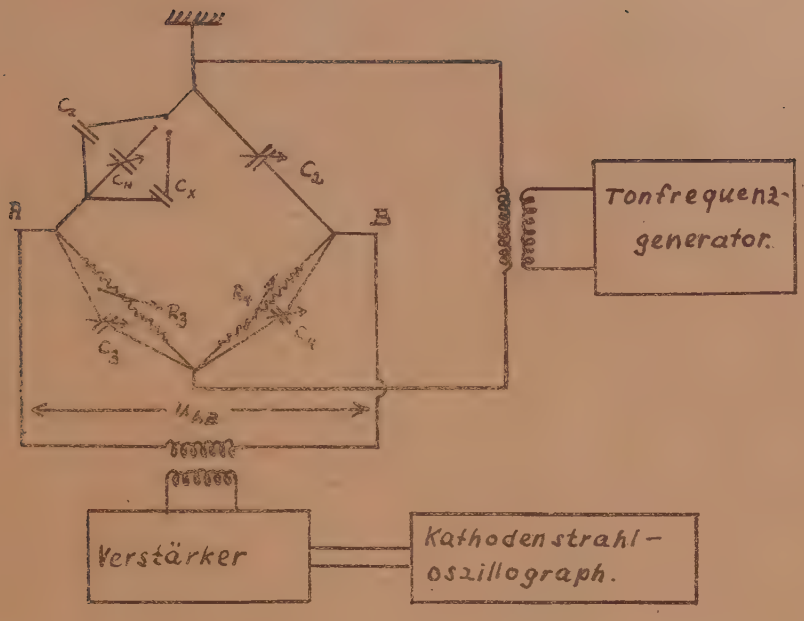


Bild 4

Da wir es bei unseren Messungen teilweise mit sehr hohen dielektrischen Verlusten zu tun haben, sind die bei der Berechnung von Brücken üblichen Vernachlässigungen nicht mehr statthaft. Man erhält vielmehr, wenn man die Veränderung von C_4 mit ΔC_4 bezeichnet, die auch für hohe Verluste gültige Formel:

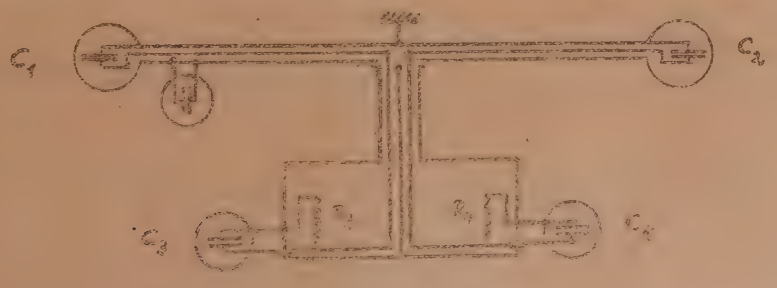
$$C_x = C_N \left\{ 1 - \frac{R_4\omega(\Delta C_4)\{1+C_2/C_N\}R_4\omega C_4}{1+R_4\omega C_4} \right\} \quad \text{mit} \quad C_x = \varepsilon C_0$$

$$\rightarrow C_N \quad \text{für} \quad tg\,\delta \rightarrow 0$$

$$tg\,\delta = \frac{R_4\omega(\Delta C_4)\{1+C_2/C_N\}}{1-R_4\omega(\Delta C_4)(1+C_2/C_N)R_4\omega C_4+(R_4\omega C_4)^2}$$

$$\rightarrow R_4\omega(\Delta C_4)\{1+C_2/C_N\} \quad \text{für} \quad tg\,\delta \rightarrow 0$$

Die Brücke war auf folgende Weise abgeschirmt: (26, 23)



4. Statisches Messverfahren:

Die Dielektrizitätskonstante bei der Frequenz null wurde mit einem Fadenelektrometer gemessen (Bild 5) :

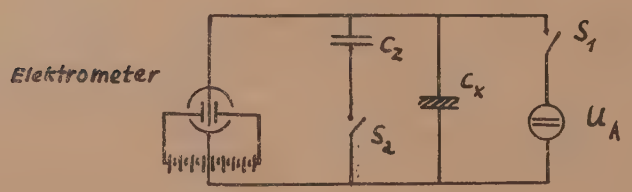


Bild 5

Bei geöffnetem Schalter S_2 wurde durch Schliessen des Schalters S_1 an den Flüssigkeitskondensator C_x eine Gleichspannung U_A gelegt. Die Schalter S_1 und S_2 waren mechanisch miteinander gekoppelt. Durch gleichzeitiges Schliessen von S_2 und Öffnen von S_1 wurde die Spannungsquelle abgeschaltet und dem Messkondensator C_x ein verlustfreier Kondensator C_Z parallel geschaltet. Mittels des Elektrometers wurde nun eine Spannung U_E gemessen. Es gilt dann:

$$C_x \, U_A = (C_z + C_x) \, U_E$$

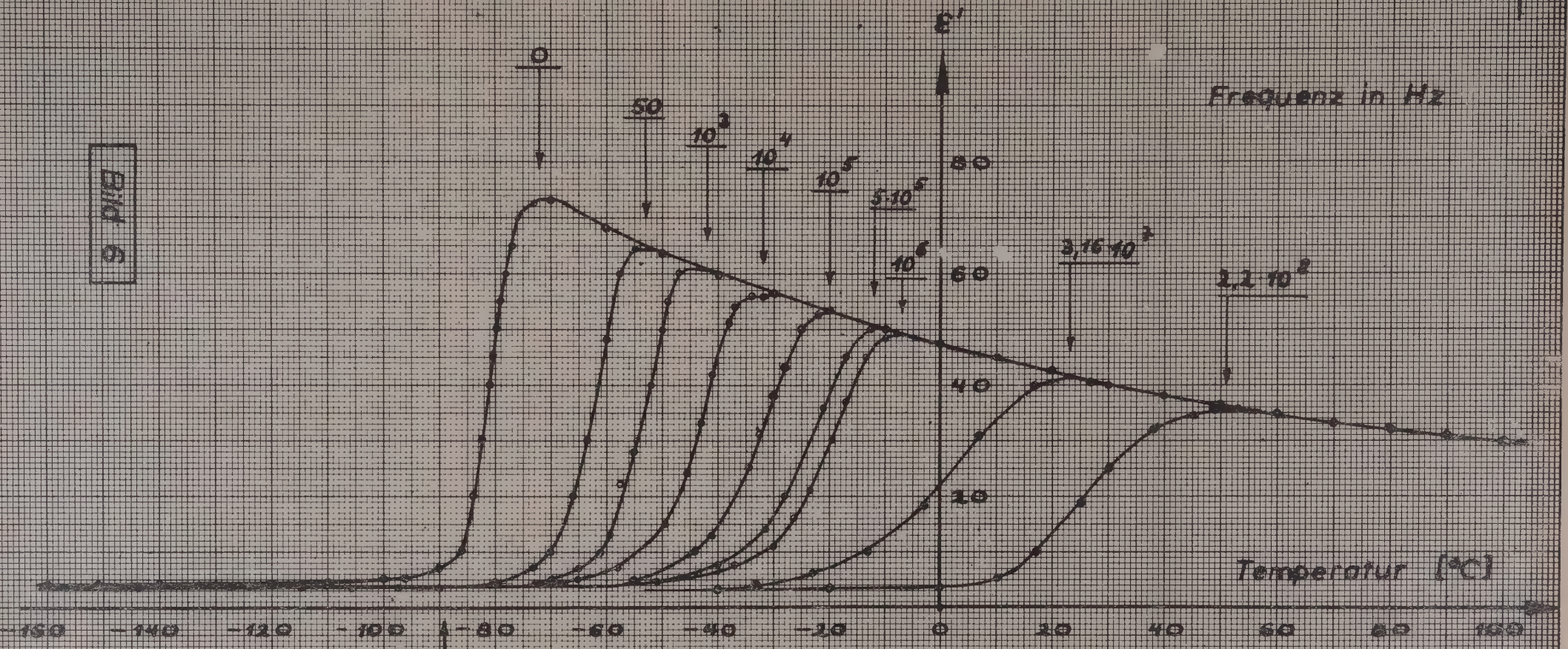
$$C_x = \frac{U_E}{U_A - U_E}$$

Beträgt die Leerkapazität des Flüssigkeitskondensators C_{xo}, so ist die Dielektrizitätskonstante gegeben durch:

$$\varepsilon' = \frac{C_z}{C_{xo}} \, \frac{U_E}{U_A - U_E}$$

Dieses Messverfahren kann nur unterhalb etwa -60 °C angewandt werden, weil nach Bild 33 Kap.10 oberhalb dieser Temperatur die Leitfähigkeit für statische Messungen zu gross wird.

Die Dielektrizitätskonstante ε' von flüssigem und glasigem Glyzerin in Abhängigkeit von der Temperatur mit der Frequenz als Parameter.

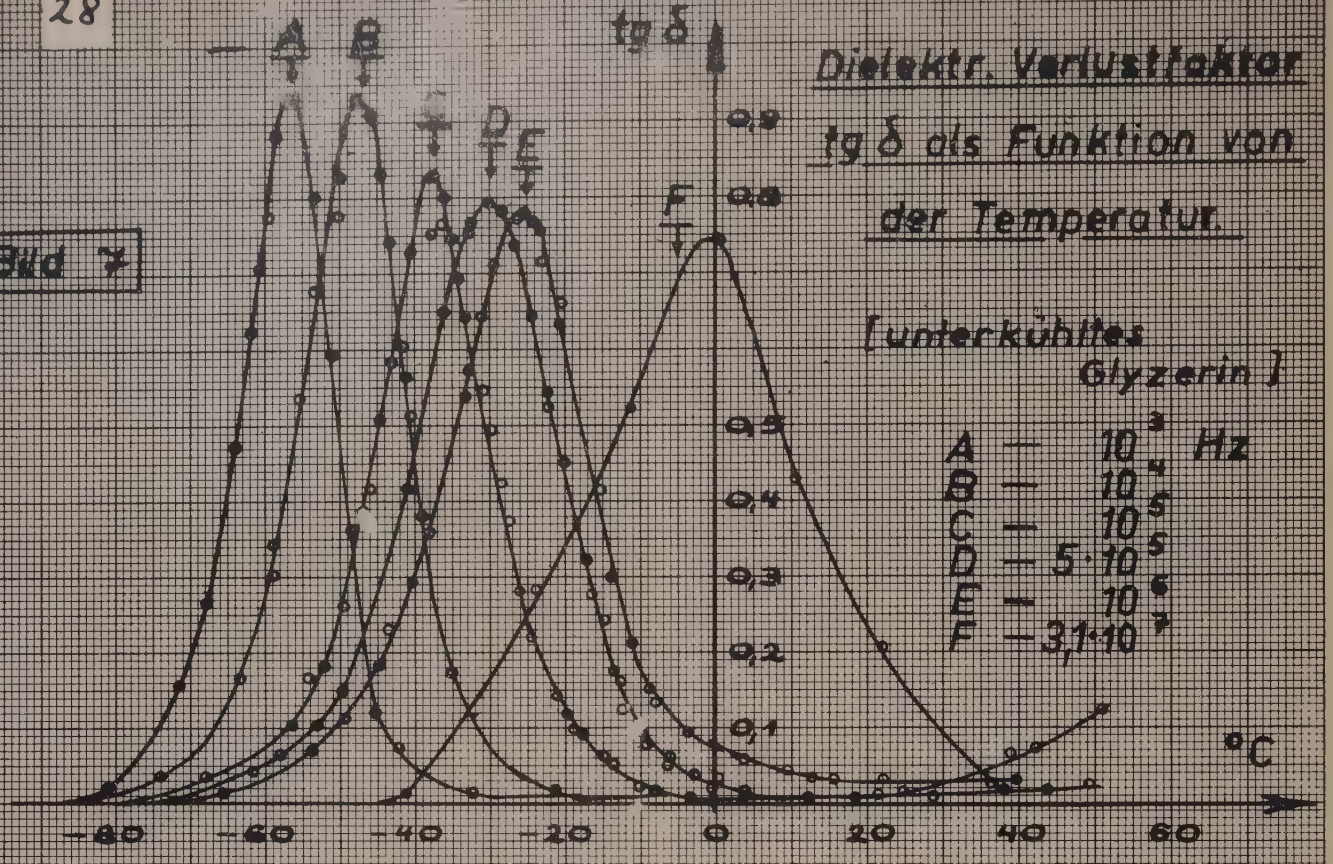


Dilg
Oh

1

27

Bild 7

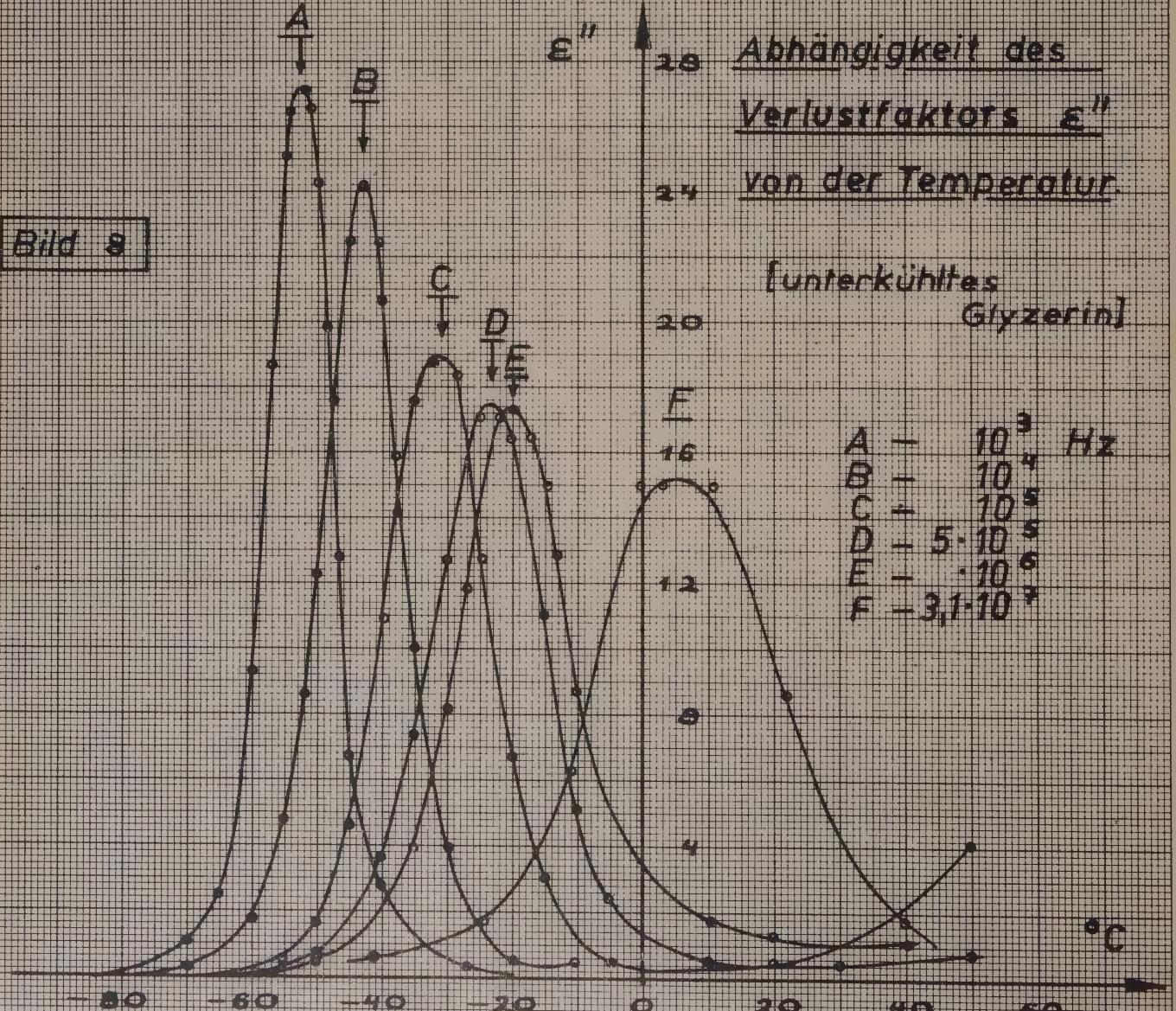


Dielektr. Verlustfaktor tg δ als Funktion von der Temperatur

[unterkühltes Glyzerin]

A — 10^3 Hz
B — 10^4
C — 10^5
D — $5 \cdot 10^5$
E — 10^6
F — $3{,}1 \cdot 10^7$

Bild 8



Abhängigkeit des Verlustfaktors ε'' von der Temperatur

[unterkühltes Glyzerin]

A — 10^3 Hz
B — 10^4
C — 10^5
D — $5 \cdot 10^5$
E — $\cdot 10^6$
F — $3{,}1 \cdot 10^7$

c) Diskussion der Messergebnisse:

1. Die Orientierungs- und Deformationspolarisation:

Die Grundlage zum Verstehen des dielektrischen Verhaltens bei Frequenz- und Temperaturvariation findet man in der Debye'schen Dipoltheorie (11). Sie geht davon aus, dass die Elektronenwolke der Atome und Moleküle der Untersuchungssubstanz durch ein elektrisches Feld in Bezug auf die positiven Atomkerne verzerrt und dadurch der Schwerpunkt der negativen gegenüber dem der positiven Ladungen verschoben wird. Den Teilchen kommt dann ein elektrisches Moment zu, das man in erster Näherung zu

$$\vec{m} = \alpha \vec{E}$$

α = Polarisierbarkeit
$\vec{E}$ = elektische Feldstärke

ansetzen kann.

Die Polarisation erfolgt trägheitslos, so dass bis zu Frequenzen, die dem optischen Gebiet zuzuordnen sind, ausser im Gebiet der Eigenresonanzstellen im Ultraroten keine Phasenverschiebung zwischen $\vec{m}$ und $\vec{E}$ auftritt. Die Polarisierbarkeit lässt sich nach der Lorentz-Lorenz'schen Formel für die Molrefraktion:

$$3) \qquad P_{Def.} = \frac{M}{\rho} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \alpha N$$

M = Molekulargewicht, ρ = Dichte
n = Brechungsindex, N = Loschmidt'sche Zahl

ausrechnen. Moleküle, bei denen diese Polarisation anisotrop erfolgt, nehmen in unserer Betrachtung eine Mittelstellung zwischen diesem und dem nun folgenden Fall ein.

Die Struktur eines Moleküls kann einen permanenten Dipol μ des Teilchens bedingen. Wenn diese Teilchen Rotationsbewegungen ausführen können, verursacht ein elektrisches Feld zusätzlich zur Deformationspolarisation eine durch die Dipole gegebene Orientierungspolarisation. Dem ordnenden elektrischen Feld wirkt die Temperatur desorientierend entgegen, was eine Temperaturabhängigkeit der Orientierungspolarisation zur Folge hat. Die Polarisationserscheinungen bewirken, dass die Kraft auf die sich im Dielektrikum befindli-

che Einheitsladung nicht mehr gleich der Feldstärke ist, die man aus der am Kondensator liegenden Spannung errechnet, sondern gleich einer " inneren Feldstärke " ist. Für die gesamte Theorie der dielektrischen Erscheinungen und die Übereinstimmung von Theorie und Experiment ist es von ausschlaggebender Bedeutung, welche aus makroskopisch messbaren Werten zu errechnende Grösse man dieser inneren Feldstärke zuschreibt. Die Debye'sche Theorie stellt in dieser Hinsicht eine erste Näherung dar, indem sie davon ausgeht, dass man zur inneren Feldstärke gelangt, wenn man sich ein Molekül im Inneren einer Hohlkugel befindlich denkt und annimmt, dass auf dieses Teilchen lediglich eine Feldstärke F wirkt, die sich aus der Ladung $q \cdot D = q \cdot 4\pi\sigma$ der Kondensatorplatten (q = Plattenfläche), der durch das Dielektrikum in den Kondensatorplatten influenzierten Ladung $-4\pi pq$ (p = Polarisation pro ccm $= (\varepsilon-1) : 4\pi$) und der an der Grenzfläche Hohlkugel-Dielektrikum sitzenden, ebenfalls durch die Polarisation bedingten scheinbaren Ladung ergibt:

$$F = 4\pi\sigma - 4\pi p + \frac{4\pi}{3} p$$

$$= D - (D-E) + \frac{4\pi}{3} p$$

4) $$F = E + \frac{4\pi}{3} p$$

p = Polarisation pro ccm
D = dielektrische Verschiebubg
E = elektrische Feldstärke
F = inneres Feld

Die aus durch Dipolwechselwirkungen verursachten Reaktionsfeldern resultierenden Feldanteile werden also nicht berücksichtigt. Man wird also zumindest für Fälle, in denen die Dichte der Untersuchungssubstanz klein ist (Gase) gute Übereinstimmung mit dem Experiment erwarten, und annehmen, dass man auch für Substanzen mit geringer Dipolkonzentration brauchbare Ergebnisse erhält, während sicherlich der Fehler von F bei reinen Dipolsubstanzen am grössten sein wird.

Geht man von der Gleichung 4 aus, so kann man analog zur Molrefraktion für Stoffe mit unpolaren Molekü-

len eine von der Temperatur und der Dichte unabhängige Grösse:

$$5) \qquad P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N\alpha \qquad \text{(Clausius-Mosotti)}$$
$$= \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}$$

mit ε = Dielektrizitätskonstante, definieren. Bezieht man Moleküle mit permaneneten Dipolmolekülen mit in die Betrachtungen ein, so gestaltet sich die Rechnung ungleich schwerer.

Nach dem Boltzmann'schen Gesetz gilt, dass die Energieverteilung in einer Menge von N Teilchen, die einzeln die Energiewerte W_l annehmen können, die die Energie W_l besitzende Teilchenzahl N_l im thermodynamischen Gleichgewicht gegeben ist durch:

$$6) \qquad N_l = N \cdot \frac{e^{-\frac{W_l}{KT}}}{\sum_l e^{-\frac{W_l}{KT}}}$$

In unserem Falle ist W_l die potentielle Energie des Dipoles μ im Feld F:

$$W = \mu F \cos\delta$$

δ = Winkel zwischen Dipol und Feldrichtung. Durch Mittelwertsbildung findet man dann, dass das mittlere Moment $\bar{m}$ sich ergibt zu:

$$\bar{m} = \frac{\int \mu \cdot \cos\delta \cdot N_l \cdot d\Omega}{\int N_l \cdot d\Omega} = \frac{\mu^2}{3KT}$$

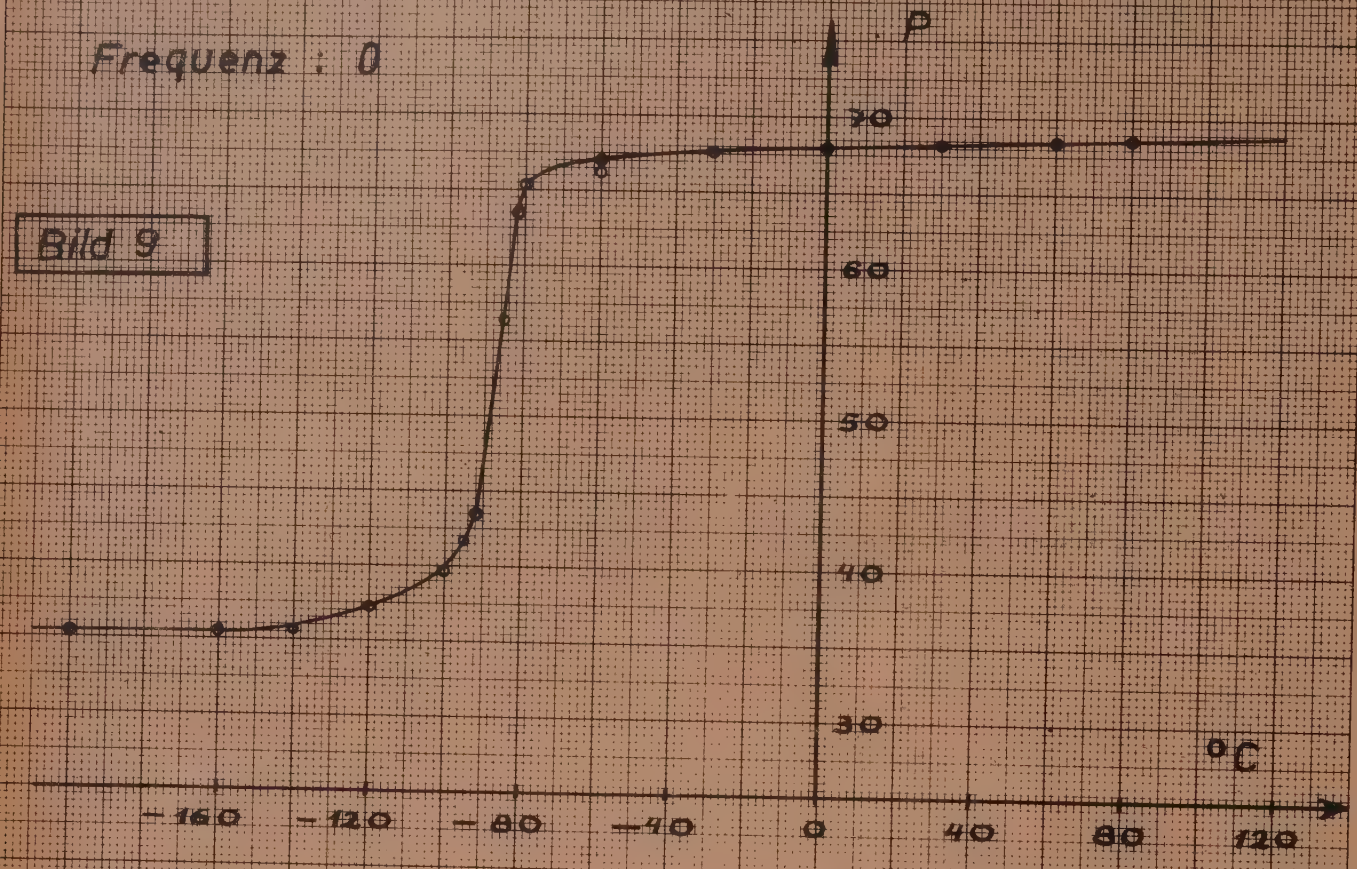
wobei es für makroskopische Betrachtungen gleichgültig ist, ob man annimmt, dass im Mittel sich alle Dipole ein wenig orientiert haben oder sich statt dessen eine relativ geringe Zahl ganz in Feldrichtung eingestellt hat. Für die Molpolarisation kann man nun also schreiben:

$$7) \qquad P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N\left(\alpha + \frac{\mu^2}{3KT}\right)$$

Die Molpolarisation $P = \frac{M}{\rho} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$ von unterkühltem Glyzerin in Abhängigkeit v.d. Temperatur.

Frequenz : 0

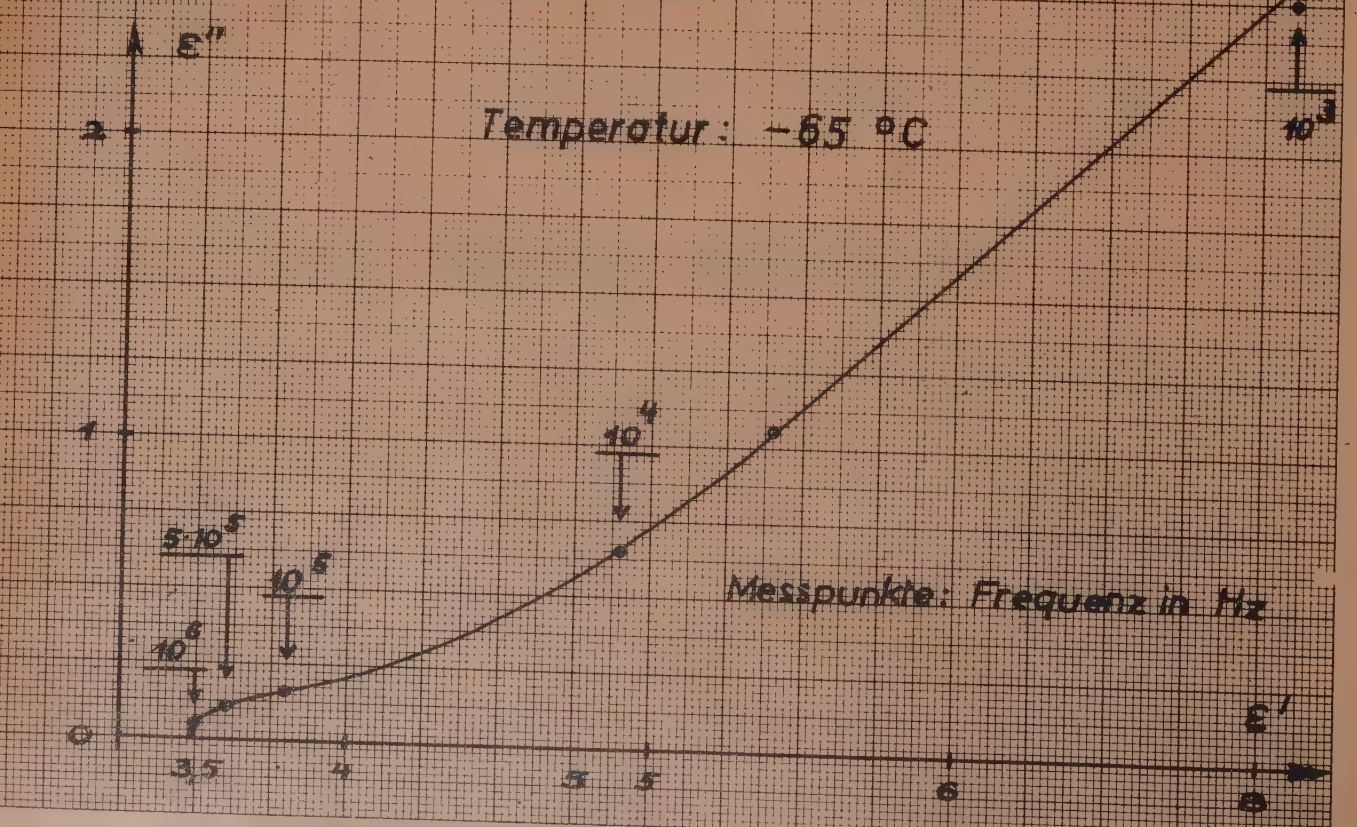
Bild 9



ε'' als Funktion von ε'

Bild 10

Siehe Seite 61 - 62



Hierbei bedeutet:

M = Molekulargewicht	N = Loschmidt'sche Zahl
ϱ = Dichte	k = Boltzmannkonstante
T = abs. Temperatur	α = Polarisierbarkeit

Mittels dieser Gleichung ergibt sich für die Dielektrizitätskonstante:

$$\varepsilon = \frac{3}{1 - \frac{\varrho}{M} N \frac{4\pi}{3}\left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT}\right)} - 2$$

Wie man durch Vergleich mit dem für den statischen Fall geltenden Verlauf der Dielektrizitätskonstanten in Bild 6 Seite 27 erkennt, gibt diese Formel für das Abnehmen der Dk mit zunehmender Temperatur für das Gebiet oberhalb etwa -70 °C qualitativ Aufschluss, indem sie die mit steigender Temperatur grösser werdende Desorientierende Wirkung der Temperatur als Grund angibt.

2. Relaxationszeit, Dispersionserscheinungen und komplexe Dielektrizitätskonstante:

Wie das Bild 6 Seite 27 zeigt, gibt es einen grossen Temperaturbereich, in dem die Dk stark frequenzabhängig ist, man spricht von Temperatur- bzw. Frequenzdispersion und bezeichnet sie im Gegensatz zu der Erscheinung im optischen Gebiet, dass der Brechungsindex ($n^2 \sim \varepsilon$) mit steigender Frequenz ansteigt, als anomale Dispersion. Der Grund für dieses Verhalten ist in den sogenannten Relaxationsphänomänen zu suchen, die ganz allgemein immer dann auftreten, wenn die Zeit, in der ein Zustand in den benachbarten übergeführt werden soll, mit der Zeit vergleichbar wird, die vergeht, bis sich zwischen den einzelnen Freiheitsgraden wieder thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt hat.

Nehmen wir an, ein System besitze eine grosse Menge von Teilsystemen, die in erster Näherung voneinander unabhängig seien. Im dielektrischen Fall sind das die Dipole, im thermischen Falle die Atome bzw. Moleküle. Die Energieverteilung ist nach dem oben bereits erwähnten Boltzmann'schen Gesetz gegeben. N und N_1 sind durch die Gleichung:

$$N = \sum_l N_l$$

miteinander verknüpft (32, 27), während die gesamte Energie gegeben ist durch:

$$W = \sum_l W_l \cdot N_l$$

Bringt man das System durch plötzliche Änderung von W_1 bzw. T aus dem Gleichgewicht, so wird sich in einer meist endlichen Zeit eine neue Gleichgewichtsverteilung einstellen. Beobachtet man eine makroskopisch messbare Grösse, die in übersichlicher Weise von N_1 abhängt, so ist es möglich eine Zeit - genannt Relaxationszeit - zu definieren, in der ein Mittel der Abweichungen der N_1 von ihren ursprünglichen Werten auf beispielsweise 1/e abnimmt. Als solche Grösse eignet sich bei dielektrischen Messungen die Dk bzw. die Polarisation, bei den später zu behandelnden Ultraschallmessungen die Kompressibilität.

Zur Herstellung eines neuen Gleichgewichtes ist es erforderlich, dass für die Teilsysteme Übergänge zwischen den durch die einzelnen l gekennzeichneten Zuständen möglich sind. Einem Übergang vom Zustand l in den Zustand m entspricht eine von verschiedenen Parametern abhängige Wahrscheinlichkeit A_{lm}. Durch die Störung des Gleichgewichtes wird die Anzahl N_1 von Teilsystemen, denen die Energie W_1 zukommt, um

$$\sum_{m \neq l} N_l \cdot A_{lm}$$

vermindert und um

$$\sum_{m \neq l} N_m A_{ml}$$

wermehrt, so dass gilt:

$$\frac{\partial N_l}{\partial t} = \sum_{m \neq l} (N_m A_{ml} - N_l A_{lm})$$

$$= 0 \quad \text{für thermodyn. Gleichgewicht.}$$

Also: $$N_m A_{ml} = N_l A_{lm} \qquad 8)$$

Bezeichnet man die die Störung des Gleichgewichtes hervorrufende Grösse mit F und nimmt sie stets so klein, dass man höhere Glieder von F vernachlässigen kann, so gilt:

$$N_l = N_l^o + n_l \qquad N_m = N_m^o + n_m$$

mit $n_e = f_e \cdot F$ und $n_m = f_m \cdot F$

wobei f_l und f_m nicht mehr von F abhängen.
Es folgt dann:

$$\frac{\partial N_e}{\partial t} - \frac{\partial n_e}{\partial t} = \sum_{m \neq e} (N_m^\circ + n_m) A_{me} - (N_e^\circ + n_e) A_{em}$$

Nun gilt aber:

$$A_{em} = A_{em}^\circ + \left(\frac{\partial A_{em}}{\partial F}\right)_o \cdot F$$

Entsprechendes gilt für A_{ml}. Damit folgt:

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} = \sum_{m \neq e} (N_m^\circ + n_m)\left[A_{me}^\circ + \left(\frac{\partial A_{me}}{\partial F}\right)_o \cdot F\right] - (N_e^\circ + n_e)\left[A_{em}^\circ + \left(\frac{\partial A_{em}}{\partial F}\right)_o \cdot F\right]$$

Ferner gilt nach 8):

$$A_{em}^\circ = \frac{N_m^\circ}{N_e^\circ} A_{me}^\circ$$

9)
$$= A_{me}^\circ \left[\left\{N \frac{e^{-\frac{W_m}{KT}}}{\sum e^{-\frac{W_m}{KT}}}\right\} : \left\{N \frac{e^{-\frac{W_e}{KT}}}{\sum e^{-\frac{W_e}{KT}}}\right\}\right] = A_{me}^\circ \cdot e^{\frac{W_e - W_m}{KT}}$$

Eine ähnliche Formel erhält man für A_{ml}^o. Man kann also schreiben:

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} = \sum_{m \neq e} (N_m^\circ + n_m)\left\{A_{em}^\circ \underbrace{e^{\frac{W_m - W_e}{KT}}}_{\frac{N_e^\circ}{N_m^\circ}} + \left(\frac{\partial A_{me}}{\partial F}\right)_o \cdot F\right\} - (N_e^\circ + n_e)\left\{A_{me}^\circ e^{\frac{W_e - W_m}{KT}} + \left(\frac{\partial A_{em}}{\partial F}\right)_o\right\}$$

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} = \sum_{m \neq e} \Big\{ \underbrace{A^\circ_{em} N^\circ_e - A^\circ_{me} N^\circ_m}_{= 0 \text{ wegen } 8)} + \underbrace{n_m A^\circ_{em} \frac{N^\circ_e}{N^\circ_m} - n_e A^\circ_{me} \frac{N^\circ_m}{N^\circ_e}}_{= n_m A^\circ_{em} \frac{A^\circ_{me}}{A^\circ_{em}} - n_e A^\circ_{me} \frac{A^\circ_{em}}{A^\circ_{me}}} + \underbrace{n_m \left(\frac{\partial A_{me}}{\partial F}\right)_o \cdot F - n_e \left(\frac{\partial A^\circ_{em}}{\partial F}\right)_o}_{= 0 \text{ wegen } F \approx 0 \text{ und } n = f \cdot F} + N^\circ_m \left(\frac{\partial A_{me}}{\partial F}\right)_o \cdot F - N_e \left(\frac{\partial A_{em}}{\partial F}\right)_o \Big\}$$

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} = n_m A^\circ_{me} - n_e A^\circ_{em} + \left\{ N^\circ_m \left(\frac{\partial A_{me}}{\partial F}\right)_o - N^\circ_e \left(\frac{\partial A^\circ_{em}}{\partial F}\right)_o \right\} \cdot F$$

Differenziert man Gleichung 9) nach F, so folgt:

$$\left(\frac{\partial A_{em}}{\partial F}\right)_o = \underbrace{e^{\frac{We - Wm}{KT}}}_{\frac{N^\circ_m}{N^\circ_e}} \cdot A^\circ_{me} \left(\frac{\partial}{\partial F} \frac{We - Wm}{KT}\right)_o + \underbrace{e^{\frac{We - Wm}{KT}}}_{\frac{N^\circ_m}{N^\circ_e}} \left(\frac{\partial A_{me}}{\partial F}\right)_o$$

$$= \frac{1}{N^\circ_e} \left\{ N^\circ_m A^\circ_{me} \left(\frac{\partial}{\partial F} \frac{We - Wm}{KT}\right)_o + N^\circ_m \left(\frac{\partial A_{me}}{\partial F}\right)_o \right.$$

Setzt man diesen Ausdruck oben ein, so erhält man unmittelbar:

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} = \sum_{m \neq e} \Big\{ n_m A^\circ_{me} - n_e A^\circ_{em} + N^\circ_m \left(\frac{\partial A_{me}}{\partial F}\right)_o \cdot F - \left[N^\circ_m A^\circ_{me} \left(\frac{\partial}{\partial F} \frac{We - Wm}{KT}\right)_o + N^\circ_m \left(\frac{\partial A_{me}}{\partial F}\right)_o \right] \cdot F \Big\}$$

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} = \sum_{m \neq e} \left\{ n_m A^\circ_{me} - n_e A^\circ_{em} - N^\circ_m A^\circ_{me} \left(\frac{\partial}{\partial F} \frac{We - Wm}{KT}\right)_o F \right\}$$

Die Integration dieses Systems von Differentialgleichungen liefert die n_1 als Funktionen von der Zeit. Nehmen wir den praktisch wichtigen Fall, dass sich nur zwischen zwei Zuständen Gleichgewicht einstellen kann, dass also ℓ nur die Werte 1 und 2 annehmen kann, so folgt zunächst:

$$n_1 = - n_2$$

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = n_2 A_{21} - n_2 A_{12}^{\circ} - N_2^{\circ} A_{21}^{\circ} \frac{\partial}{\partial F} \left(\frac{W_1 - W_2}{kT} \right)_0 \cdot F$$

$$= - n_1 (A_{12}^{\circ} + A_{21}^{\circ}) - N_2^{\circ} A_{21}^{\circ} \frac{\partial}{\partial F} \left(\frac{W_1 - W_2}{kT} \right)_0 \cdot F$$

Macht man plötzlich die Störung $F = 0$, so folgt hieraus oder unter Berücksichtigung der Bedingung $N_1 + N_2 = \text{const.}$ aus der Gleichung 8):

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = - n_1 (A_{12}^{\circ} + A_{21}^{\circ})$$

$$\underline{n_1 \sim e^{-(A_{12}^{\circ} + A_{21}^{\circ}) t}}$$

Der Grösse $\frac{1}{A_{12} + A_{21}}$ kommt also die Bedeutung einer Relaxationszeit τ, bzw. $1/\tau$ die der Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten zu:

$$\underline{\underline{\tau = \frac{1}{A_{12}^{\circ} + A_{21}^{\circ}}}}$$

Für sehr grosse Übergangswahrscheinlichkeiten geht also die Relaxationszeit τ gegen null.

Da ferner gilt:

$$A_{12}^{\circ} = A_{21}^{\circ} \cdot \frac{N_2^{\circ}}{N_1^{\circ}}$$

lässt sich die Glg. 11) schreiben:

$$A_{21}^{\circ}\,\frac{N_2^{\circ}}{N_1^{\circ}} + A_{21}^{\circ} = \frac{1}{\tau} \quad \text{mit} \quad N_2^{\circ} = N - N_1^{\circ}$$

12) $$A_{21}^{\circ} = \frac{1}{\tau}\,\frac{N_1^{\circ}}{N}$$

Setzt man die Ausdrücke 11) und 12) in die obige Glg.10) ein, so erhält man:

13) $$\frac{\partial n_1}{\partial t} = -\frac{n_1}{\tau} - \frac{1}{\tau}\cdot\frac{N_1^{\circ}N_2^{\circ}}{N}\cdot\frac{\partial}{\partial F}\left(\frac{W_1 - W_2}{KT}\right)$$

Im dielektrischen Fall bedeutet die Einschränkung, dass nur Gleichgewichtseinstellungen zwischen zwei Zuständen zugelassen sind, dass den Dipolen nur die Möglichkeiten, sich parallel oder antiparallel zum Feld zu stellen, offenstehen.

Lässt man eine kleine periodische Störung auf die Dipole wirken:

14) $$F = F_0\, e^{i\omega t} \qquad \dot{F} = i\omega t\, F$$

so gilt wegen der linearen Abhängigkeit zwischen n und F :

$$n = i\omega n_1$$

In der Glg.13) kann man dann $N_1^{\circ} = N_2^{\circ} = N/2$ setzen. Ferner gilt:

$$-W_1 = W_2 = -\mu\cdot F$$

Die Gleichung 13) lässt sich also schreiben :

$$i\omega n_1 = -\frac{n_1}{\tau} + \frac{N_1^{\circ}}{\tau}\,\frac{\mu F}{KT}$$

15) $$n_1 = \frac{N_1^{\circ}}{1 + i\omega\tau}\,\frac{\mu F}{KT}$$

Das mittlere, nach aussen wirksame Moment wird dann:

$$\bar{m} = \frac{2n_1}{2N_1^{\circ}}\,\mu$$

$$\bar{m} = \frac{1}{1 + i\omega\tau}\cdot\frac{\mu^2 F_0}{KT}\,e^{i\omega t}$$

Dadurch dass man für die Dipolorientierung alle Richtungen zulässt, ergibt sich für das mittlere Moment ein Korrekturfaktor 1/3 :

$$\bar{m} = \frac{1}{1 + i\omega\tau} \frac{\mu^2 F_o}{3KT} e^{i\omega t}$$

Die verallgemeinerte Molpolarisation lässt sich dann schreiben:

16) $$P = \frac{\varepsilon^* - 1}{\varepsilon^* + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N \left(\alpha + \frac{1}{1 + i\omega\tau} \frac{\mu^2}{3KT} \right)$$

wobei ε^* eine komplexe Dielektrizitätskonstante bedeutet:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$$

Rechnet man diese Grösse einaml für $\omega \to \infty$ und einmal für $\omega \to 0$ aus der Glg. 16) aus und bezeichnet die Dielektrizitätskonstanten für die angegeben Frequenzen mit ε_∞ bzw. ε_o , so erhält man:

17) $$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_o - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau}$$

18) $$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_o - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2}$$ 19) $$\varepsilon'' = (\varepsilon_o - \varepsilon_\infty) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$$

τ ist hierbei eine Relaxationszeit, die mit den Orientierungswahrscheinlichkeiten nach Glg. 11) verknüpft ist, und die angibt, nach welcher Zeit nach Anlegen eines elektrischen Feldes die Orientierungspolarisation 1/e des Endwertes erreicht hat:

$$P_{or} = P^o_{or} \left(1 - e^{-t/\tau} \right)$$

Die Änderungsgeschwindigkeit dP_{or} / dt führt uns auf einen Ausdruck, dessen Form eine ganz allgemeine Gültigkeit im Relaxationsgebiet zukommt (s. Kap. VI) :

$$\frac{dP_{or}}{dt} = \frac{1}{\tau} \left(P^o_{or} - P_{or} \right)$$

Zur Veranschaulichung des dielektrischen Verhaltens im Dispersionsgebiet kann folgendes Bild dienen:

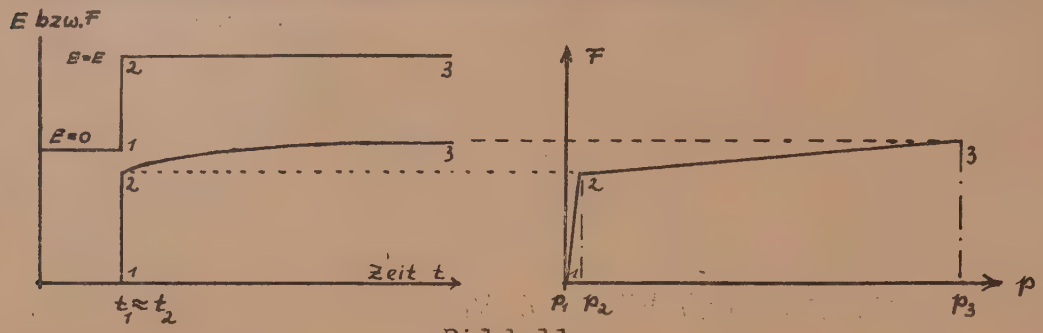


Bild 11

Zur Zeit t_1 werde ein elektrisches Feld an die Platten eines mit einem Dielektrikum gefüllten Kondensators gelegt. Infolgedessen springt das innere Feld trägheitslos von dem Wert $F_1 = 0$ auf den durch E und die Deformationspolarisation p_{Def} bedingten Wert:

$$F_2 = E + \frac{4\pi}{3} \quad \text{mit} \quad p_{Def} = \frac{P_{Def}}{V} = \frac{P_{Def} \cdot \rho}{M} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

p_{Def} = Deformationspolarisation pro ccm
P_{Def} = Deformationspolarisation pro Mol = Molrefraktion

Die potentielle Energie des einzelnen Dipols wird dadurch um den Betrag

$$\mu F \cos \delta$$

geändert. Wegen der Viskosität der Substanz benötigen die Dipole eine gewisse Zeit um sich entsprechend dem Boltzmann'schen Gesetz in ihre neue Richtung zu drehen. Nach Debye ist die Zeit, die vergeht, bis die Molpolarisation auf 1/e des Endwertes gestiegen ist, gegeben durch:

$$\tau \sim \frac{\eta}{T}$$

η = Viskosität
T = abs. Temperatur

Wenn wir das mit der makroskopischen Grösse der Viskosität arbeitende Debye'sche Bild verlassen, so können wir sagen, dass jedem Orientierungswechsel der Dipole eine gewisse Übergangswahrscheinlichkeit entspricht. Ist diese unendlich, d.h. nach Debye $\eta/T \to 0$, so stellt sich das neue Gleichgewicht sofort ein,- ist sie dage-

gen null, d.h. $\eta/T \to \infty$, so geht die Einstellung des Gleichgewichtes sehr langsam vonstatten. Während dieser Zeit steigt das innere Feld von F_2 auf F_3 . Gleichzeitig erhöht sich die Polarisation von $p_{Def} = p_2$ auf $p_3 = p_{Def} + p_{Or}$. Die innere Feldstärke wird also:

$$F_3 = E + \frac{4\pi}{3} p_{Def} + \frac{4\pi}{3} p_{or}$$

mit $$p_{or} = \frac{P_{or} \cdot \rho}{M} = \frac{4\pi}{3} N \frac{\rho}{M} \cdot \frac{\mu^2}{3kT}$$

p_{Or} = Orientierungspolarisation pro ccm
P_{Or} = Orientierungspolarisation pro Mol

Schalten wir zur Zeit t_3 das Feld E wieder ab, so vermindert sich die Polarisation während der sehr kleinen Zeit $t_4 - t_3$ um p_{Def} vom Wert p_3 auf p_4 (Bild 12).

$$p_4 = p_{Or}$$

Gleichzeitig sinkt das innere Feld F_3 um den Betrag $E + (4\pi/3) \cdot p_{Def}$ auf:

$$F_4 = \frac{4\pi}{3} p_{or}$$

Nach einer gewissen Zeit $t_5 - t_4$ fällt die Orientierungspolarisation $p_{Or} = p_4$ auf $p_5 = 0$ und die innere Feldstärke F_4 auf $F_5 = 0$.

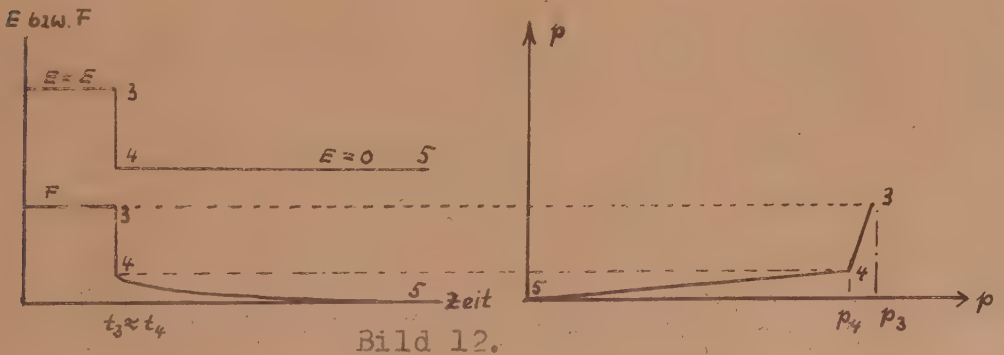
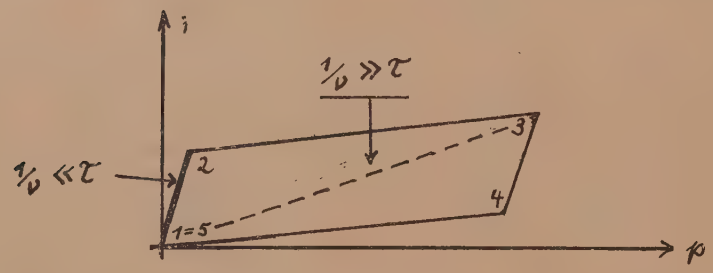


Bild 12.

Legen wir nun eine Rechteckspannung an, die mit einer Frequenz ν zwischen den Werten 0 und E oszilliert, so durchläuft der entsprechende Messpunkt im F-p-Diagramm ein Viereck, dessen Inhalt der Dimension nach eine Arbeit darstellt. Er ist ein Mass für die bei dem Prozess verloren gegangene Energie. Nimmt man statt der Rechteckspannung eine sinusförmige Spannung hin-

reichend tiefer Frequenz, so werden nur Punkte thermodynamischen Gleichgewichtes durchlaufen, der Messpunkt läuft im F-p-Diagramm auf der Diagonalen 1-3, die Absorption ist null. Liegt die reziproke Frequenz in der Grössenordnung der Ausgleichszeit, so beschreibt der Messpunkt eine ellipsenförmige Figur innerhalb des Vierecks, während für $1/\nu \ll \tau$ die Orientierungspolari-



sation keine Rolle mehr spielt. Der Messpunkt oszilliert im F-p-Diagramm zwischen den Punkten 1 und 2. Wenn wir jeder Figur, die der Messpunkt im F-p-Diagramm beschreibt, eine mittlere Steilheit zuordnen, dadurch etwa, dass wir die Steigung der Diagonalen der durchlaufenen Figur dafür ansetzen, so sehen wir, dass diese Steigung dF/dp beim Übergang von $1/\nu \ll \tau$ zu $1/\nu \gg \tau$ von einem maximalen auf einen minimalen Wert sinkt. Nun gilt aber:

$$F = E + \text{const.} \cdot p$$
$$F/p = E/p + \text{const.}$$

d.h. zwischen E und p und damit zwischen E und D besteht eine Phasendifferenz. Ist

$$E^* = E_0 \, e^{i\omega t}$$

so folgt: $$D^* = D_0 \, e^{i(\omega t - \delta)}$$

Die Verknüpfung zwischen D* und E* lautet dann:

$$D^* = \varepsilon^* E^*$$

wobei die mit Sternen versehenen Grössen komplex sind. Die so eingeführte Dielektrizitätskonstante ε^* ist mit der reellen $\varepsilon = \varepsilon'$ durch die Beziehung

$$\varepsilon^* = \frac{D^*}{E^*} = \frac{D_0}{E_0} e^{-i\delta} = |\varepsilon^*| e^{-i\delta}$$

verknüpft. Wegen $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$
gilt:

$$\varepsilon' = |\varepsilon^*| \cos\delta \qquad \varepsilon'' = |\varepsilon^*| \sin\delta$$

woraus folgt:

$$tg\,\delta = \varepsilon''/\varepsilon' \qquad 20)$$

ε'' ist ein Mass für die absorbierte Energie:

$$W = \frac{\omega E_0^2}{8\pi} \varepsilon''$$

Im Hinblick auf das im Kapiltel VII zu besprechende optische Verhalten wollen wir noch den Zusammenhang der komplexen Dk mit dem Brechungsindex wiedergeben:

Nach der Lehre über die Ausbreitung elektomagnetischer Wellen gilt für den elektrischen Feldvektor:

$$\vec{E} = \vec{\mathfrak{A}}\, e^{i\omega(t - x/v^*)}$$

v^* = Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Welle

Für $\mu \sim 1$ gilt nach Maxwell:

$$v^* = \frac{c}{n^*} \approx \frac{c}{\sqrt{\varepsilon^*}}$$

wobei n^* der z.B. bei der Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in Leitern auftretende komplexe Brechungsindex

$$n^* = n\,(1 - ik)$$

k = Absorptionskoeffizient

ist. Wegen $(n^*)^2 = \varepsilon^*$ folgt:

$$\varepsilon' = n^2 (1 - k^2)$$
$$\varepsilon'' = 2\, n^2 k$$

$\vec{E}$ lässt sich dann schreiben:

$$\vec{E} = \vec{\mathfrak{A}}\, e^{i\omega(t - [\frac{x}{v} - i\frac{x}{v}k])} = \vec{\mathfrak{A}}\, e^{-2\pi k \frac{x}{\lambda}} \cdot e^{i\omega(t - \frac{x}{v})}$$

n bestimmt nach der Beziehung $v = c/n$ nach wie vor die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Phase.

Wir wollen in diesem Zusammenhang noch eine Formel ableiten, auf die wir uns bei unseren Betrachtungen über die Ultraschallgeschwindigkeit beziehen werden:

Setzt man $2\pi k/\lambda = \alpha$, wobei dann α der Absorptions-

koeffizient pro cm Weglänge ist, so lautet die obige Gleichung:

$$\vec{E} = \vec{A}\, e^{-\alpha x} \cdot e^{i\omega(t-\frac{x}{v})} = \vec{A}\, e^{i\omega\left[t-\left(\frac{x}{v}-i\frac{\alpha}{\omega}\right)\right]}$$

woraus folgt:

21) $$\frac{1}{v^*} = \frac{1}{v} - i\frac{\alpha}{\omega}$$

v^* , v = komplexe bzw. reelle Fortpflanzungsgeschwindigkeit
ω = Kreisfrequenz
α = Absorptionskoeffizient pro cm Weglänge

3. Über die Abhängigkeit der Relaxationszeit von der Temperatur, der Viskosität, dem Molekülradius und der Kompressibilität.

Die Gleichung 18) Seite 39:

18) $$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1+\omega^2\tau^2}$$

liefert bei Frequenzvariation und konstanter Temperatur Kurven, wie sie in Bild 14 auf Seite 45 für verschieden Temperaturen eingezeichnet sind.

19) $$\varepsilon'' = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\,\frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}$$

ergibt glockenförmige Kurven mit ausgeprägten Maxima, die mit den in die Darstellungen 7/8 Seite 28 eingetragenen Kurven vergleichbar sind. Wie man durch Differentiation aus der letzten Gleichung findet, liegt das Maximum einer jeden Kurve bei

22) $$\omega_m = \frac{1}{\tau}$$

und fällt mit dem Wendepunkt der ε'-Kurve zusammen.

Die Dispersionsformeln für ε' und ε'' sind in ω und τ symmetrisch. Aus diesem Grunde sind die Dispersionserscheinungen sowohl bei konstant gehaltenem τ und variablem ω als auch umgekehrt bei konstantem ω und veränderlichem τ zu beobachten.

Debye hat unter der Voraussetzung, dass das am Molekül angreifende Drehmoment proportional der Winkel-

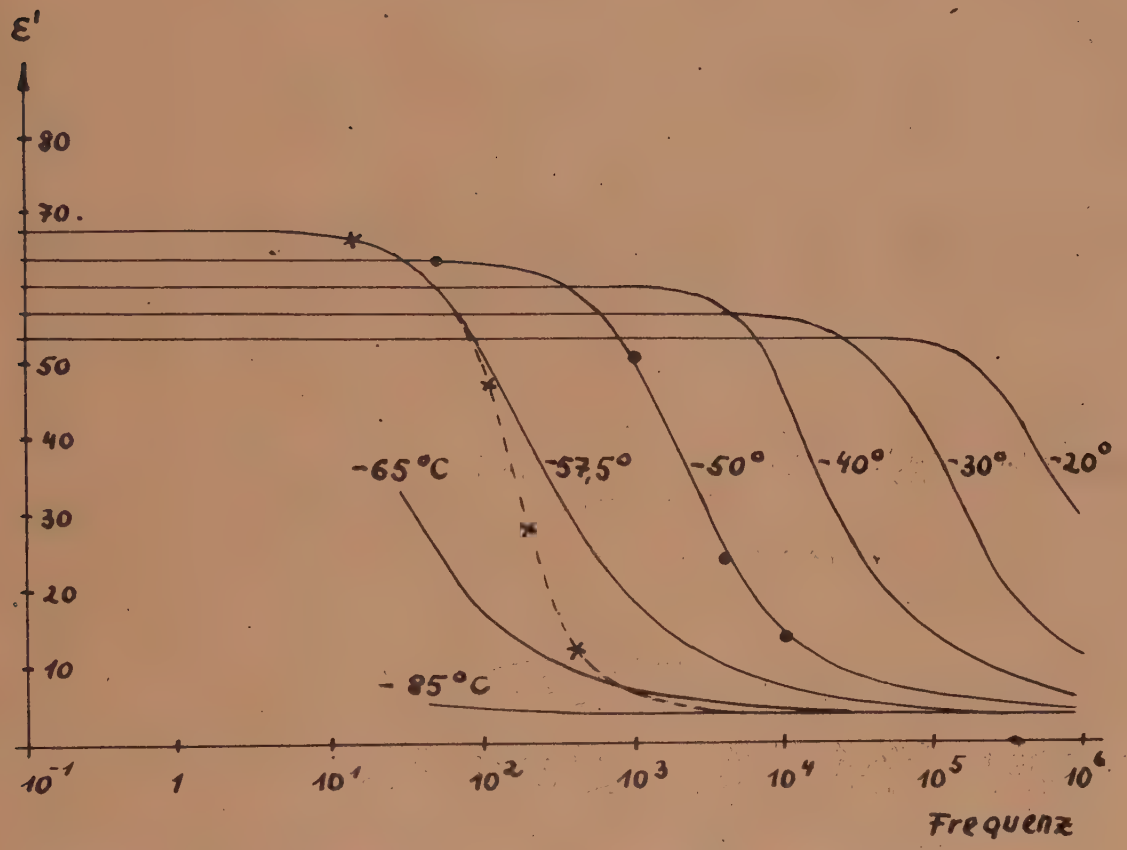


Bild 14: Abhängigkeit der reellen Dielektrizitätskonstanten von der Frequenz (Hz).
Parameter : Temperatur in °C

———— = gemessene Werte
– – – – – – – – = nach der Debye'schen Theorie mit $\tau = 10^{-3}$ sec. gerechnet
• • • • = nach der Formel:

$$\varepsilon' = Re\ \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{(1 + i\omega\tau)^\beta}$$

mit $\tau = 10^{-4}$ sec., $\beta = 0{,}60$ gerechnet (s. Abschnitt 4)

geschwindigkeit und das Trägheitsmoment null ist

$$\bar{\tau} = \frac{\xi}{2kT}.$$

k = Boltzmannkonstante, T = abs. Temperatur

gefunden, wobei man unter $\bar{\tau}$ die Zeit zu verstehen hat, die vergeht, bis bei einer Feldänderung der variable Teil der Verteilungsfunktion N_1 der Dipole für einen bestimmten Raumwinkel 1/e des Endzustandes erreicht hat. τ und $\bar{\tau}$ sind durch die Gleichung:

$$\bar{\tau} = \tau \frac{\varepsilon_\infty + 2}{\varepsilon_0 + 2}$$

miteinander verknüpft. ξ ist eine für die bei der Orientierung der Dipole auftretende Reibung charakteristische Grösse, die mit dem Reibungswiderstand K und der Winkelgeschwindigkeit $d\varphi/dt$ nach der Gleichung

$$K = \xi \frac{d\varphi}{dt}$$

zusammenhängt.

Unter der Voraussetzung, dass man die Moleküle als Kugeln mit dem Radius a betrachten kann, erhält man nach dem Stokes'schen Reibungsgesetz:

23) $$\xi = 8\pi\eta a^3$$

und damit:

24) $$\bar{\tau} = \tau \frac{\varepsilon_\infty + 2}{\varepsilon_0 + 2} = \frac{4\pi\eta a^3}{kT}$$

Hierbei ist zu bemerken, dass diese Formel einen neuen zusätzlichen Fehler enthält, da Stokes seine Formel für eine Kugel abgeleitet hat, die in einem Medium rotiert, dessen Teilchen Durchmesser zukommen, die klein gegenüber der Kugel sind. Bei der Ableitung der Formel 23) konnte daher die Annahme gemacht werden, dass die Flüssigkeit an der Kugeloberfläche haftet. Der Ansatz wird also für grosse, kugelförmige Moleküle, die sich in einem niedermolekularen Lösungsmittel befinden, gut erfüllt sein, sonst aber zu mehr oder minder grossen Diskrepanzen mit dem Experiment führen.

Die Gültigkeit der Formel 24) lässt sich über-

prüfen, wenn man τ mit der Viskosität vergleicht. Insbesondere muss sich fürden Molekülradius a eine temperaturunabhängige Grösse ergeben. Wir wollen uns daher im folgenden einen Überblick über die Temperaturabhängigkeit von τ und η verschaffen:

Wie wir oben bereits sahen, lässt sich τ nach der Formel

22) $$\tau = \frac{1}{\omega_m}$$

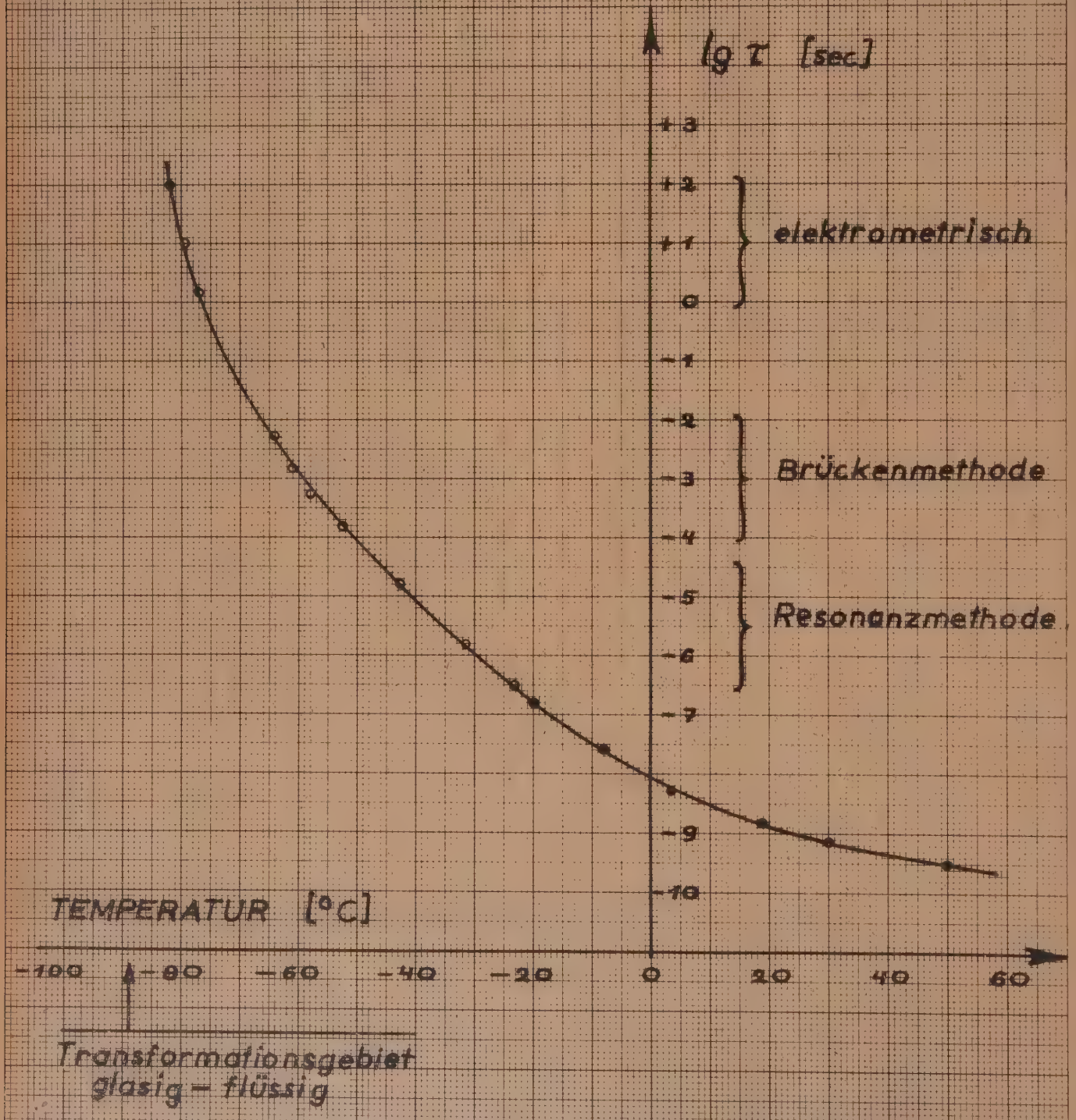
bestimmen, wobei ω_m die den Maxima der ε''-Werte entsprechende Kreisfrequenz ist. In Bild 8 Seite 28 ist ε'' mit Hilfe der in Bild 6 und 7 Seite 27 und 28 wiedergegebenen ε' - und $tg\delta$-Werte gemäss der Beziehung 20): $tg\delta = \varepsilon''/\varepsilon'$ eingetragen. Die Kurve für $\nu = 3{,}16\ 10^7$ Hz ist einer Arbeit von Debye entnommen. Den Relaxationszeiten für T > -10°C entsprechen Messfrequenzen $\nu > 10^6$ Hz. In diesem Temperaturbereich wurden zur Ermittlung der Relaxationszeit von R. Bock ($\nu = 2{,}21\ 10^8$ Hz), P. Debye ($\nu = 3{,}16\ 10^7$ Hz)und P. Kobeko ($\nu = 6\ 10^6$Hz, $\nu = 9{,}74\ 10^7$ Hz) gemessene ε'' - Werte verwandt (29, 30).

Die grossen τ -Werte wurden elektrometrisch ermittelt:

Wenn man einen Kondensator kurzschliesst, so entlädt derselbe sich innerhalb einer sehr kurzen Zeit bis zur Spannung 0. Wenn man den Kondensator aber mit einem Dielektrikum füllt, dessen Relaxationszeit in einem bestimmten Temperaturgebiet die Grösse von Sekunden oder gar von Minuten erreicht, ist das nicht mehr der Fall. Sieht man zunächst einmal von elektrolytischen und Deformations - Polarisationserscheinungen ab, so kann man annehmen, dass entsprechend der zu der Temperatur T gehörenden Relaxationszeit die Polarisation nach Kurzschluss von t Sekunden infolge von thermischer Desorientierung der Dipole auf einen Teil exp.$(-t/\tau)$ gefallen ist. Trägt man diese Restspannung in % in Abhängigkeit von der Temperatur mit der Kurzschlusszeit als Parameter graphisch auf, so kann man für jede Kurzschlusszeit eine Temperatur T ablesen, für die die Restspannung gerade 1/e ist und annehmen, dass diese Kurzschlusszeit identisch ist mit der für diese Temperatur gültigen Relaxationszeit. Unter Berücksichtigung der elektrolytischen- und Deformations-Polarisation auf diese Weise gewonne Relaxationszeiten von 1,5 - 10 - und 100 Sekunden sind

Der Logarithmus der Relaxationszeit τ von unterkühltem Glyzerin als Funktion von der Temperatur

Bild 15



in das Diagramm 15 Seite 48 mit eingetragen, und man sieht, dass sie sich sehr gut in die bei höheren Frequenzen ermittelte Wertereihe einfügen lassen. Im Temperaturgebiet von +60 °C bis -82 °C variiert die Relaxationszeit um 11 Zehnerpotenzen.

In der Tabelle 1 sind zum Vergleich von Davidson und Cole (9) aus $\varepsilon' - \varepsilon''$- Diagrammen gewonnene Relaxationszeiten τ_0 eingetragen (s. Abschnitt 4). Die C.J.F. Böttcher (4) entnommene Tabelle 2 mit den Relaxationszeiten für verschiedene Alkohole und Wasser bei 20 °C zeigt den Einfluss der chemischen Konstitution auf die Relaxationszeit. Die Tabelle ist durch den entsprechenden Wert für Glyzerin ergänzt.

Tabelle 1

Temperatur °C	τ nach Cole (9)	τ sec. n. Schulz, S. 47
+ 60		$2{,}2\ 10^{-10}$
+ 30		$6{,}6\ 10^{-10}$
+ 10		$3{,}0\ 10^{-9}$
- 10		$3{,}2\ 10^{-8}$
- 30		$1{,}0\ 10^{-6}$
- 40	$1{,}15\ 10^{-5}$	$8{,}-\ 10^{-6}$
- 50	$1{,}25\ 10^{-4}$	$8{,}5\ 10^{-5}$
- 60	$2{,}5\ 10^{-3}$	$1{,}3\ 10^{-3}$
- 65,5	$1{,}86\ 10^{-2}$	$8{,}-\ 10^{-3}$
- 70	$1{,}18\ 10^{-1}$	$4{,}-\ 10^{-2}$
- 74,6	$9{,}6\ 10^{-1}$	$3{,}2\ 10^{-1}$
- 80		$1{,}2\ 10^{+1}$
- 82		$1{,}-\ 10^{+2}$

Tabelle 2

Substanz		τ sec. $\cdot\ 10^{11}$
Wasser	H_2O	0,96
Methylalkohol	CH_3OH	6,9
Äthylalkohol	C_2H_5OH	14,-
n-Propylalkohol	$n\text{-}C_3H_7OH$	53,2
n-Butylalkohol	$n\text{-}C_4H_9OH$	66,5
Glyzerin	$C_3H_5(OH)_3$	130,-
n-Oktylalkohol	$n\text{-}C_8H_{17}OH$	176,-

Bild 16 Seite 50 gibt die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur wieder. Die Messwerte zwischen +60 und -35 °C wurden einer Arbeit von W.Meissner (36) entnommen. Die Kurve wurde gemäss den Ausführungen in der Einleitung auf η (89 °C) = 10^{13} Poise extrapoliert.

Wir können nun aus der Glg. 24):

$$24) \qquad \bar{\tau} = \frac{\varepsilon_\infty + 2}{\varepsilon_0 + 2}\,\tau = \frac{4\pi\eta a^3}{kT}$$

den Molekülradius ausrechnen und erhalten für:

+ 50 °C	$a \sim 0{,}5\ 10^{-8}$ cm
0 °C	$a \sim 0{,}6\ 10^{-8}$ cm
- 40 °C	$a \sim 0{,}3\ 10^{-8}$ cm
- 65 °C	$a \sim 0{,}4\ 10^{-8}$ cm

Nach Mosotti kann man in roher Näherung setzen:

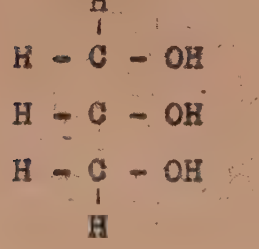
$$25) \qquad \frac{4\pi}{3} N\alpha = \frac{n^2-1}{n^2+2}\,\frac{M}{\varrho} = P_{Def} \sim \frac{4\pi}{3} N a^3$$

M = Molekulargewicht, ϱ = Dichte
n = Brechungsindex

Man erhält somit für den Molekülradius mit einer Molrefraktion P_{Def} von etwa 20 (s.Kap.VII):

$$a \sim 2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

Auf etwa die gleiche Grösse kommt man, wenn man die in Landoldt-Börnstein: "Zahlenwerte und Funktionen" durch Elektronenbeugung erhaltenen Werte verwendet:



Abstand	C - C = 1,54	Å
	C - O = 1,43	"
	C - H = 1,08	"

Der Winkel zwischen den CCO-Ebenen beträgt 71 °.

Rechnet man umgekehrt mit einem Molekülradius von a = 2 10^{-8} cm nach Formel 24 mit Hilfe von (Bild 15 Seite 48) die Viskosität aus, so erhält man den in

Viskosität η als Funktion von der Temperatur

(Glyzerin)

Bild 16

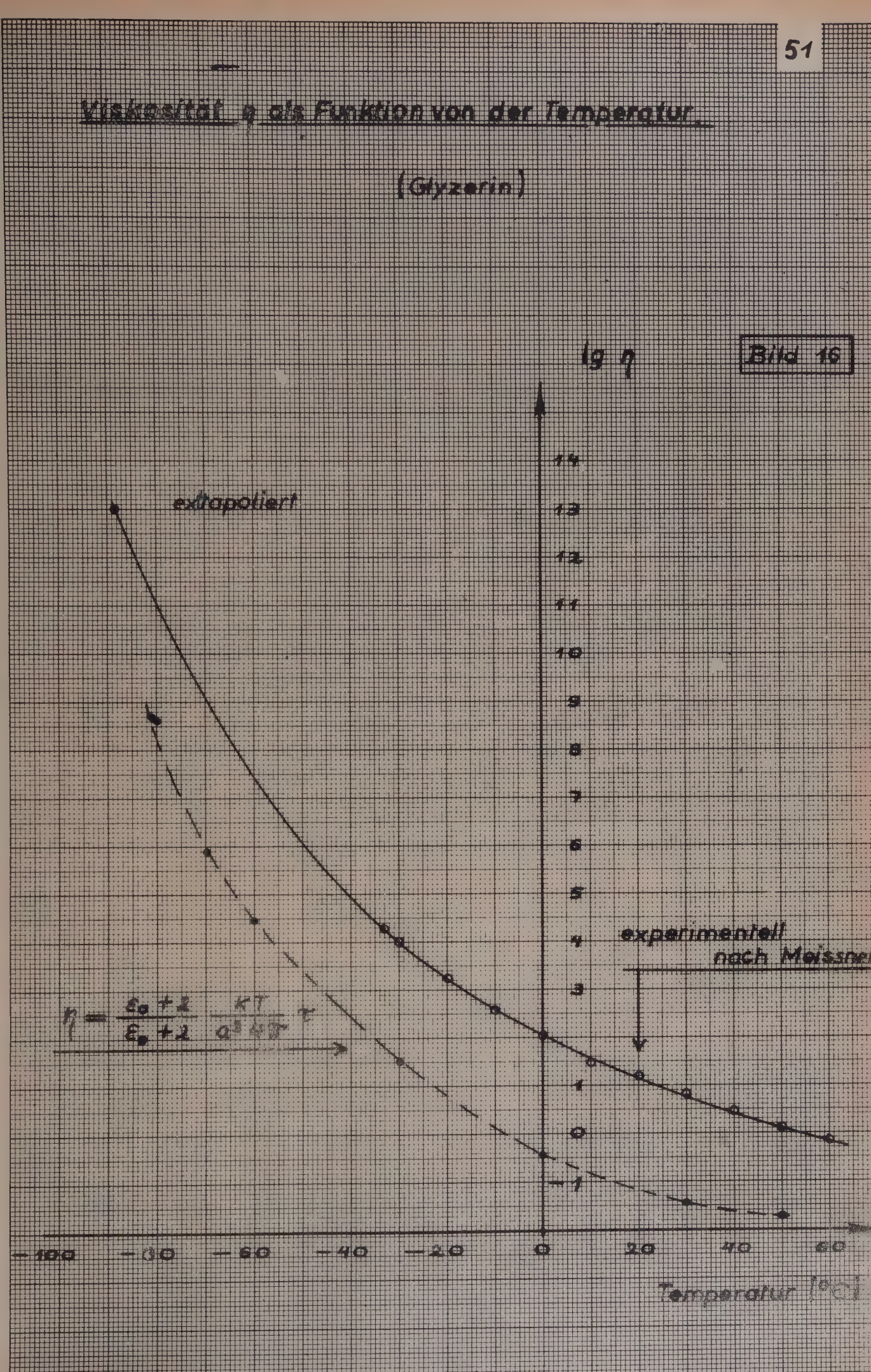


Bild 16 Seite 51 gestrichelt gezeichneten Kurvenverlauf.

Offensichtlich entspricht also das Debye'sche Bild nicht den physiaklischen Gegebenheiten. Nach der Debye'schen Theorie sind die Dispersionserscheinungen an eine endliche Viskosität gebunden. Dem steht gegenüber, dass auch bei starren Körpern Relaxationserscheinungen auftreten können. Wir wollen daher von den Debye'schen Vorstellungen abgehen, und uns das Verhalten nach der Platzwechseltheorie zu erklären versuchen.

Nach H. Eyring (14, 37, 38) kann man für die Orientierungswechsel die Arhennius'sche Gleichung:

$$k = C e^{\frac{B}{T}} = \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta G}{RT}}$$

anschreiben, wo K die Reaktionsgeschwindigkeit bedeutet, wenn man das Einorientieren als einen chemischen Prozess betrachtet, der bei konstantem Druck abläuft.

G ist dabei die für den Orientierungsprozess notwendige freie Gibbs'sche Energie pro Molekül. Ein bestimmter Ordnungszustand klingt nach Ausschalten des äusseren Feldes um so schneller auf 1/e ab, je mehr Orientierungswechsel pro Zeiteinheit eintreten, d.h. je grösser die Reaktionsgeschwindigkeit K ist. Man wird also die Häufigkeit solcher Orientierungswechsel proportional zu der Reaktionsgeschwindigkeit setzen können:

$$\frac{1}{\tau} \sim K$$

$\nu_0 = kT/h$ gibt die Frequenz an, mit der das Molekül um seine Lage schwingt. Die Gibbs'sche freie Energie ΔG setzt sich zusammen aus der Aktivierungsenthalpie ΔH, die zum Orientierungswechsel erforderlich ist und einem Glied, das der bei dem Orientierungswechsel auftretenden Entropieänderung ΔS Rechnung trägt:

$$dG = dH - T\,dS \quad \text{mit} \quad dH = d\,U + p \cdot dV$$

Bei Festkörpern und Flüssigkeiten ist $dV \approx 0$. Es folgt also:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S}{R}} e^{-\frac{\Delta H}{RT}} = B T e^{-\frac{\Delta H}{RT}}$$

26)

$$\tau = C \frac{1}{T} e^{\frac{\Delta H}{RT}}$$

Da sich in dieser Gleichung der Faktor 1/T langsamer mit der Temperatur ändert als exp.(1/T), so kann man die Formel in erster Näherung schreiben (14):

$$\bar{\tau} = \text{const.}\ e^{\frac{\Delta H}{kT}}$$

wenn man $\bar{\tau}$ als Funktion von der Temperatur aufgenommen hat, so kann man nach Glg. 27 hieraus nicht ohne weiters die Aktivierungsenergie berechnen, da sich gleichzeitig mit der Aktivierungsenergie auch die Entropie ändert.

Die entsprechende Formel für die Viskosität lautet (14, 4):

$$\eta = \text{Konst} \cdot \varrho \cdot e^{\frac{\Delta(G)_h}{kT}} \qquad \varrho = \text{Dichte}$$

Nach den Formeln 26 und 28 unterscheiden sich $\bar{\tau}$ und η in Bezug auf die Temperaturabhängigkeit in Übereinstimmung mit der Debye'schen Formel (Glg. 24) im Wesentlichen durch den Faktor 1/T.

Empirisch findet man, dass die Relaxationszeit (Bild 15 Seite 48) zwischen +50 °C und -83 °C und die Viskosität zwischen +60 °C und -89 °C durch folgende Formeln gut wiedergegeben werden:

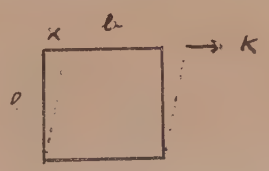
$$\bar{\tau} = 3 \cdot 10^{-16}\ e^{\frac{2955}{T \cdot K}}$$

$$\eta = 1{,}5 \cdot 10^{-6}\ e^{\frac{2155}{T \cdot K}} \qquad K = 1{,}25$$

In Bild 17 Seite 54 ist die Relaxationszeit τ und der spezifische Widerstand (für flüssiges Glyzerin, s. Kap. X) in Abhängigkeit von der Viskosität η aufgetragen.

Bei Kenntnis der Viskosität kann man die die Transportphänomäne beschreibende Relaxationszeit auf folgende Weise abschätzen (13):

Wir betrachten einen Flüssigkeitswürfel und lassen parallel zur Seite b an der Fläche b eine Kraft K_o während einer Zeit wirken, die klein gegenüber der Relaxationszeit ist. Die Substanz verhält sich wie ein ela -



lg ϱ und lg τ als Funktion von lg η

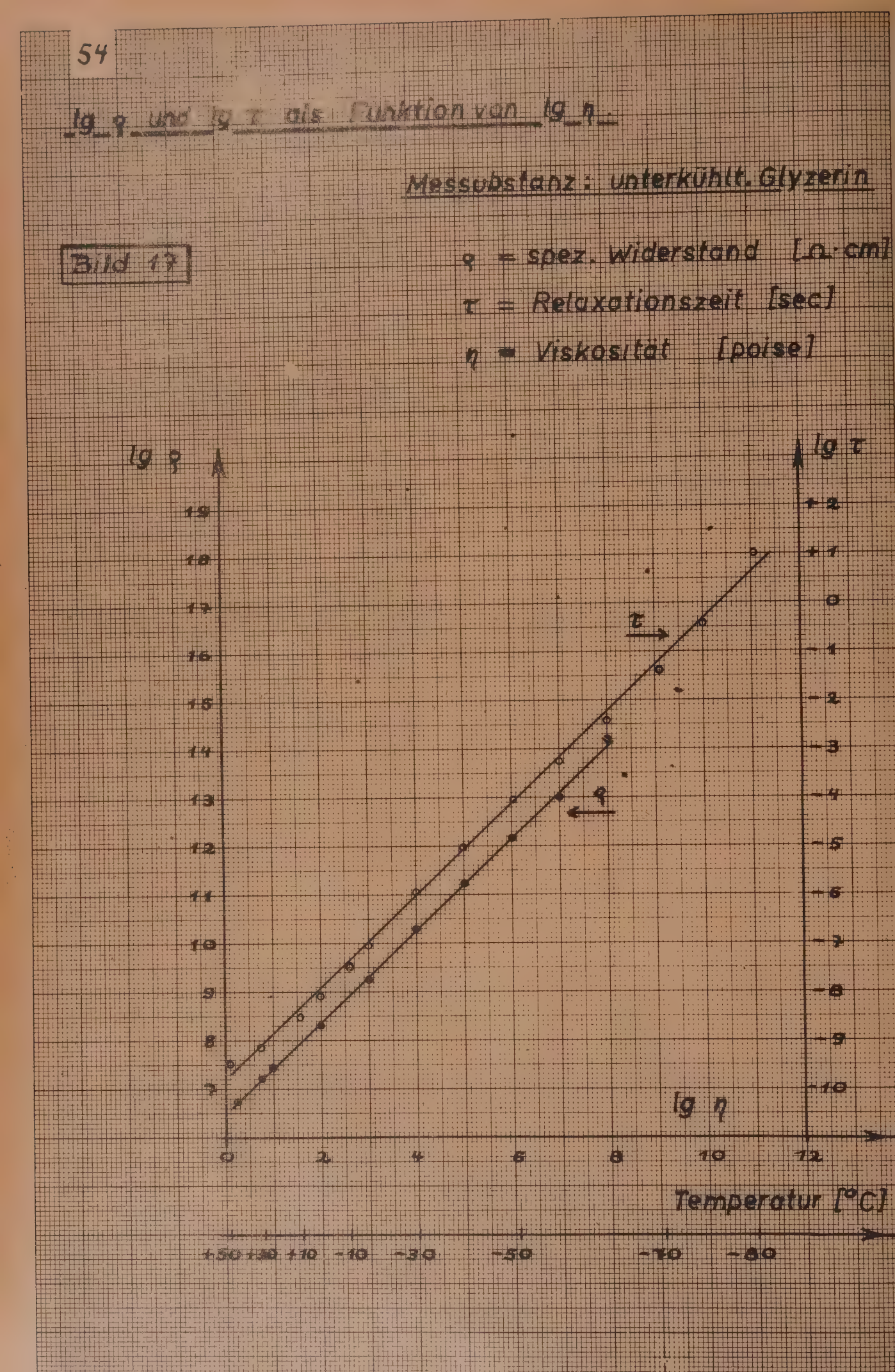
Messubstanz: unterkühlt. Glyzerin

Bild 17

ϱ = spez. Widerstand [Ω·cm]

τ = Relaxationszeit [sec]

η = Viskosität [poise]



stischer Körper. Nach dem Hooke'schen Gesetz gilt dann, dass die Kraft gleich ist der relativen Verrückung x/l multipliziert mit dem Scherungsmodul S :

29 $$K_0 = S \cdot \frac{x}{l}$$

In Wirklichkeit nimmt die Kraft aber nach der Formel:

30) $$K(t) = K_0 \cdot e^{-t/\tau}$$

mit der Zeit ab. Wenn wir aber x/l laufend vergrössern, indem wir die obere Fläche mit einer konstanten Geschwindigkeit bewegen, so ergibt sich die zeitliche Änderung der Kraft gemäss den Gleichungen 29 und 30 zu:

$$\frac{dK(t)}{dt} = -\frac{K}{\tau} + S \frac{d}{dt}\left(\frac{x}{l}\right) \qquad \text{mit } dx/dt = v$$

$$= -\frac{K}{\tau} + S \frac{1}{l} v$$

Beim Fliessen zäher Flüssigkeiten stellt sich ein stationärer Zustand ein, dK/dt ist also gleich null zu nehmen. Die letzte Gleichung lautet also dann:

$$\frac{K}{\tau} = S \frac{v}{l} \rightarrow K = S \tau \frac{v}{l}$$

Die Viskosität ist aber definiert durch die Gleichung:

$$K = \eta \frac{v}{l}$$

v/l = Geschwindigkeitsgefälle

Durch Vergleich der beiden letzten Formeln folgt:

$$\underline{\eta = S \cdot \tau}$$

S = Scherungsmodul, τ = Relaxationszeit

Bei isotropen Substanzen, die der Cauchy'schen Beziehung (: zwischen den Gitterpunkten wirken nur Zentralkräfte) genügen, ist der Scherungsmodul S mit der Kompressibilität:

$$\beta = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dt}$$

durch die Beziehung: (24)

$$\beta = \frac{3}{5 \cdot S}$$

verknüpft. Nach den Ultraschallmessungen (Kap. VIII) erhält man so z. B. für +20 °C

$$\beta \approx 23 \cdot 10^{-12} \ (cm^2/dyn) \qquad \eta = 13 \text{ Poise}$$

Es folgt:

$$\tau \approx 5 \cdot 10^{-10} \text{ sec.}$$

Auf diese Weise erhält man für τ in Abhängigkeit von der Temperatur Werte, die etwa mit den auf dielektrischem Wege erhaltenen, im Wesentlichen die Rotationsrelaxation beschreibenden Relaxationszeiten übereinstimmen.

4. Erklärung der Abweichungen der Messergebnisse von den Debye'schen Formeln an Hand der Temperatur- bzw. der Frequenzabhängigkeit von ε' und ε'' - und der Darstellungsarten von Cole-Cole und R. Guillien durch Annahme eines Relaxationsspektrums :

Diskrepanzen zwischen den experimentellen Ergebnissen und den Debye'schen Formeln können im $\varepsilon' - \omega$ -Diagramm, im $\varepsilon'' - \omega$ - Diagramm wie auch an Hand von Abweichungen von dem durch die Gleichungen 18 und 19:

$$\varepsilon' - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \; ; \qquad \varepsilon'' = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

bedingten Halbkreis:

31) $$\left(\varepsilon' - \frac{\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty}{2}\right)^2 + (\varepsilon'')^2 = \left(\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{2}\right)^2$$

in der komplexen $\varepsilon' - \varepsilon'$ - Ebene festgestellt werden. Für T = const. wird die rechte Seite eine Konstante. Man erhält, wenn man ε'' gegen ε' aufträgt, Halbkreise, deren Mittelpunkte bei $\varepsilon'' = 0$ und $\varepsilon' = (\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty)/2$ liegen.

Darstellung der Funktion $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$

Bild 18

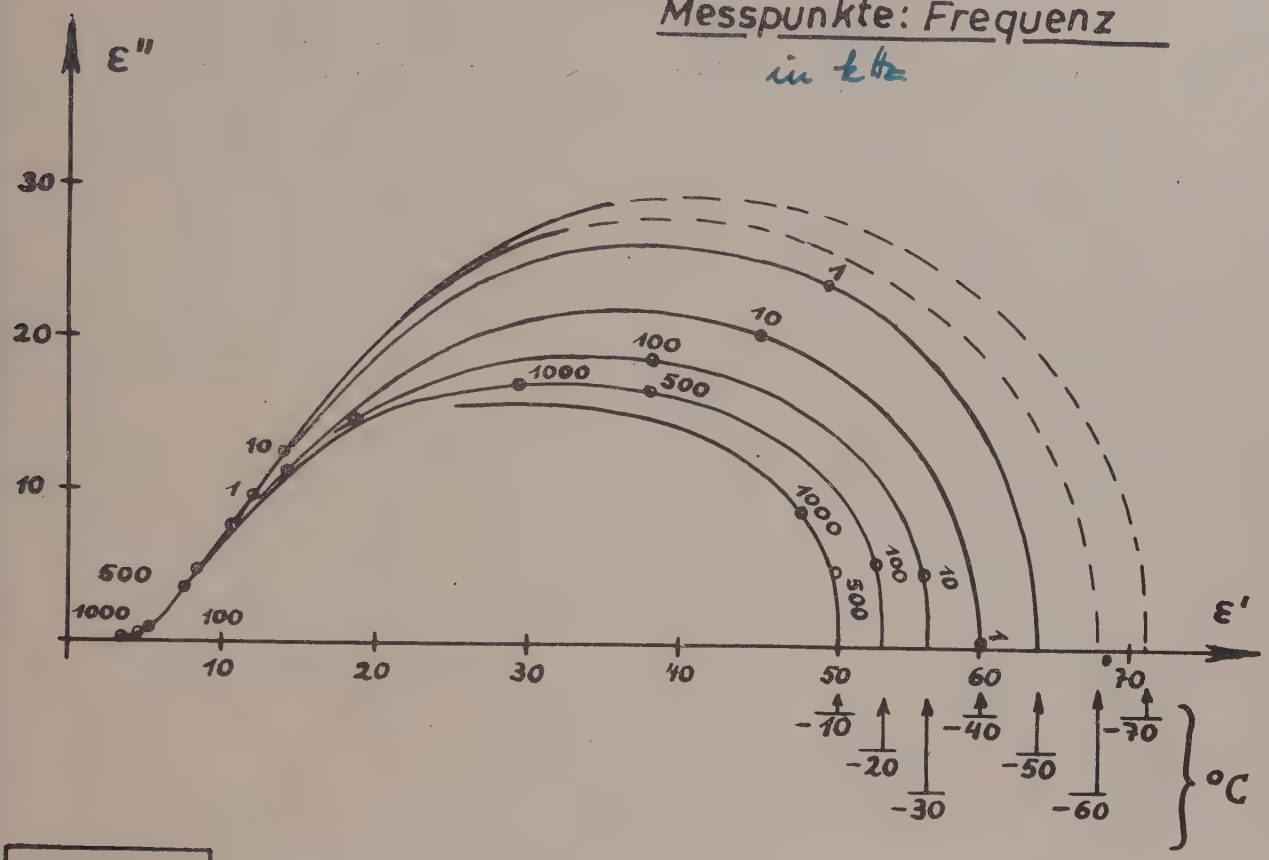
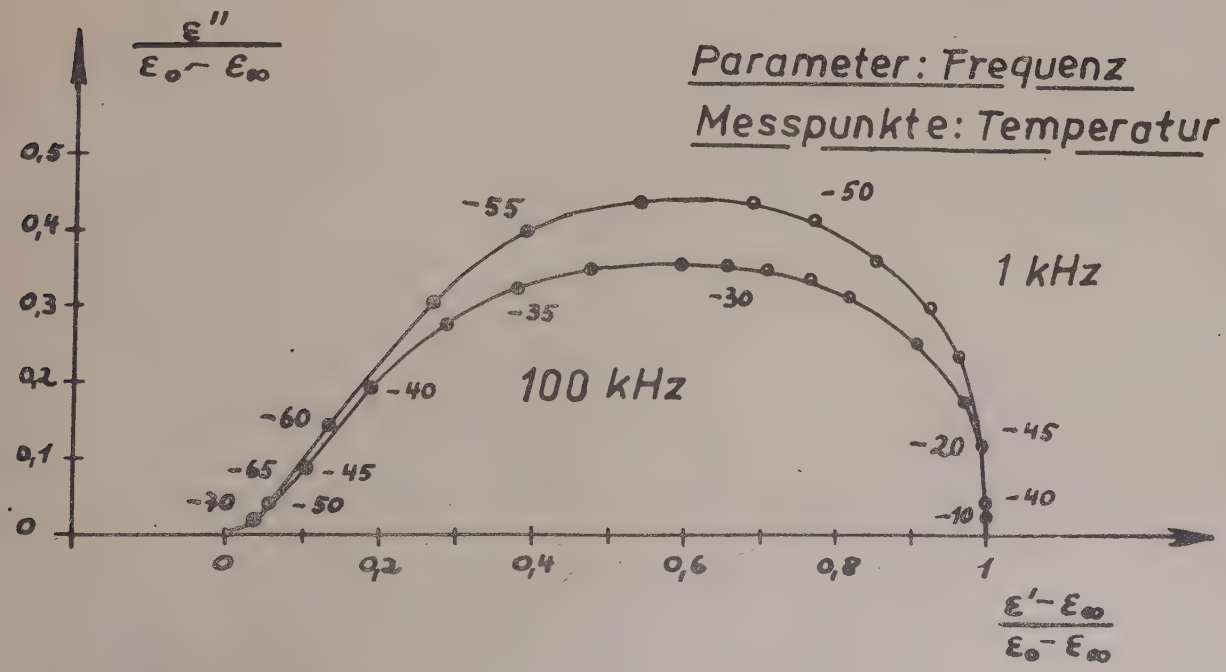


Bild 19

Darstellung von $W = \frac{\varepsilon' - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} - i\,\frac{\varepsilon''}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}$



Die Radien betragen $(\varepsilon_o - \varepsilon_\infty)/2$. Wie Bild 18 Seite 58 zeigt, erhält man experimentell nur in ganz roher Näherung halbkreisförmige Kurven. Dadurch, dass man in ein Diagramm für viele Temperaturen die komplexe Dk bei variabler Frequenz einträgt, kann man trotz der relativ weit auseinander liegenden Frequenzpunkte je einer Kurve eine gute Darstellung erhalten, da z.B. die Messpunkte für die Temperaturen -25, -35, ...°C in der Darstellung 18 Seite 58 jeweils in die Lücke der Frequenzpunkte zu liegen kommen, die zu den für die Temperaturen -20, -30,.... °C gültigen Kurven gehören. Aus einer solchen Darstellung ist das der Übersicht wegen nur 7 Kurven enthaltende Diagramm 18 der folgenden Seite entnommen. Bei Verminderung der Frequenz und Temperaturen unter -70 °C werden die Bogen wieder enger, bis sich die Abszisse zuletzt für alle Frequenzen bei $\varepsilon' = 3{,}5$ zu einem Punkt zusammenzieht.

Dividiert man die obige Gleichung 31 durch $(\varepsilon_o - \varepsilon_\infty)$, so erhält man:

$$32) \qquad \left(\frac{\varepsilon' - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_o - \varepsilon_\infty} - \frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{\varepsilon''}{\varepsilon_o - \varepsilon_\infty}\right)^2 = \left(\frac{1}{2}\right)^2$$

und gelangt zu einer von R.Guillien vorgeschlagenen Darstellungsart (19,58), wonach man bei konstanter Temperatur bei Auftragung von

$$\frac{\varepsilon' - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_o - \varepsilon_\infty} \stackrel{?}{=} \frac{1}{1+(\omega\tau)^2} \text{ gegen } \frac{\varepsilon''}{\varepsilon_o - \varepsilon_\infty} \stackrel{?}{=} \frac{\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2}$$

bei Gültigkeit der Dispersionsformeln 18 und 19 Halbkreise mit dem Durchmesser 1/2 erhält. Nimmt man in dieser Darstellungsart die Frequenz als Parameter und misst bei variabler Temperatur (Bild 19 Seite 58). so hat man den Vorteil, dass man für jeden Kurvenbogen beliebig viele Messpunkte zur Verfügung hat.

In den nach Cole-Cole und R.Guillien gezeichneten Diagrammen 18 und 19 Seite 58 fällt auf, dass die Kurven mit einer nach oben konkaven Krümmung beginnen und dann in einen linearen Teil übergehen. Die

Kurven streben für niedere Frequenzen halbkreisförmiger Gestalt zu.

In Bild 14 Seite 45 ist ε' als Funktion von der Frequenz eingetragen. Die gestrichelt eingezeichnete Kurve wurde mittles der Formel 18:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1+\omega^2\tau^2}$$

für $T = -57{,}5\ ^{0}C$ und $\tau = 10^{-3}$ sec. errechnet. Wie man sieht, bewirken hier die Abweichungen einen langsameren Abfall der Dk im Dispersionsgebiet als es der obigen Gleichung entspricht.

Die Ursache dieser Abweichungen ist darin zu suchen, dass das den Rechnungen zu Grunde gelegte Modell zu einfach ist. Die physikalischen Bedingungen innerhalb des Dielektrikums sind von Ort zu Ort statistischer Schwankungen wegen verschieden und ändern sich an jeder Stelle wiederum in Abhängigkeit von der Zeit, so dass man jedem Dipol für jede Zeit eine eigene, um einen Mittelwert schwankende Relaxationszeit zuordnen muss. Dazu kommt, dass die nichtkugelförmige Gestalt der Moleküle Veranlassung zur Aufspaltung der Relaxationszeit sein kann (37,38). Schreibt man z.b. dem Molekül die Form eines Ellipsoids mit den Achsen a, b, c und den elektrischen Momenten μ_a, μ_b und μ_c zu, so erhält man für das gesamte elektrische Moment:

$$m = \frac{1}{3kT}\left(\frac{\mu_a}{1+i\omega\tau} + \frac{\mu_b}{1+i\omega\tau} + \frac{\mu_c}{1+i\omega\tau}\right)$$

wobei die τ_i gegeben sind durch $\tau_i = \xi_i / 2kT$
Die Theorie zeigt, dass man bei einer solchen Aufspaltung der Relaxationszeit nur zu grösseren als den kugelförmigen Molekülen entsprechenden τ - Werten kommen kann.

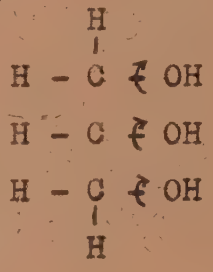
Nun ist aber auch der Fall denkbar, dass die Moleküle nicht immer als starre Gebilde betrachtet werden dürfen, sondern dass sie mehr oder weniger bewegliche Dipolgruppen besitzen. Man kann also zwei Grenzfälle unterscheiden:

1. das starre Molekül orientiert sich;
2. der Molekülrumpf folgt wegen seiner Trägheit überhaupt keiner Feldänderung und nur die Dipolgruppen orientieren sich.

Der letzte Fall tritt besonders bei langen Fadenmolekülen auf. Im allgemeinen werden beide Effekte zu beobachten sein, was zu einer Aufspaltung nach kleineren Relaxationszeiten hin führt, bzw. wenn man die gemessene, mittlere Relaxationszeit fälschlicherweise einem starren Molekül zuordnet, erhält man aus der Formel 24:

$$\tau = \frac{4\pi\eta a^3}{kT}$$

zu kleine Molekülradien,-bei Glyzerin nach Seite 50 3 bis $6 \cdot 10^{-8}$ cm statt etwa $2 \cdot 10^{-8}$ cm. Insbesondere kann man bei Glyzerin annehmen, dass die OH - Gruppen selbst Rotationen ausführen können, wobei sich die Relaxationszeit der mittleren Gruppe von der der aussenstehenden infolge gegenseitiger Behinderung wieder unterscheidet. So konnten nach F.H.Müller (38) im Metergebiet deutlich zwei sich überlappende Dispersionsgebiete gemessen werden.



Assoziation führt zu Teilchen grösseren Volumens, neuen Dipolmomenten und daher ebenfalls zu mehreren Relaxationszeiten, je nach der Art der Zusammenlagerung der Moleküle.

Schliesslich ist noch der Einfluss der Rotationsbehinderung durch Strukturrelaxation bzw. Dipol-Dipol- Wechselwirkung zu nennen. Auf Grund elektrischer Kräfte versuchen die Dipole ihre engere Umgebung in Bezug auf Orientierung und Abstand zu ordnen. Versucht ein äusseres Feld den Zentraldipol aus seiner Richtung zu drehen, so wird jener den ihn umgebenden Molekülen auf Grund seiner Struktur und seines Momentes Anlass zu Rotations- und Translationsbewegungen geben. Die Umgebung wird versuchen, den Dipol entgegen dem Einfluss des Feldes und der desorientierendes Wirkung der Temperatur in der alten Lage zu halten, so dass wir auf diese Weise weitere Relaxationszeiten zu erwarten haben.

Alles in Allem ergibt sich eine Verschmierung der Relaxationszeiten über einen wahrscheinlichsten Wert herum mit einer entsprechenden Verteilungsfunktion,

dergestalt, dass einerseits

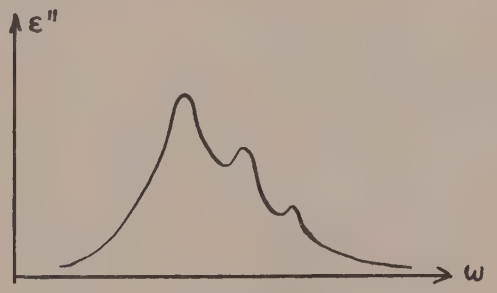
$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{g(\tau)}{1+i\omega\tau}\, d\tau$$

andererseits

$$\int_0^\infty g(\tau)\, d\tau = 1$$

ist. Solche Verteilungsfunktionen können nun theoretisch errechnet, wenn ε' oder ε'' als Funktion von ω bekannt ist, hieraus ermittelt,- oder einfach empirisch aufgestellt werden. Es ist leicht einzusehen, dass eine Verteilung von Relaxationszeiten immer zu einem weniger steilen Abfall von ε' bzw. $\varepsilon'' = f(\omega)$ führt.

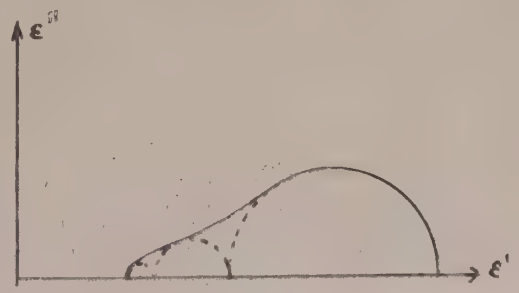
In den nachfolgenden Skizzen sind ε' und ε'' als Funktion von ω für drei sehr voneinander verschiedene Relaxationszeiten eingezeichnet.



Sind die Relaxationszeiten über den in den Skizzen eingezeichneten Bereich verschmiert, so folgen daraus kleinere Werte für $|d\varepsilon' : d\omega|$ bzw. $|d\varepsilon'' : d\omega|$.

Trägt man bei Vorhandensein von drei Relaxationszeiten ε'' gegen ε' unter der Voraussetzung, dass für jeden dieser Relaxationsprozesse einzeln eine Dispersionsformel der Form: $A/(1 + i\omega t)$ existiert,auf, so erhält man in der komplexen Ebene drei gegeneinander verschobene Halbkreise.

Durch Zusammenfassung dieser drei jeweils eine eigene Relaxationszeit besitzenden Kurven (s.nebenstehende Skizze) zu einer einzigen, gelangt man zu einer Kurve, wie sie



eingezeichnet ist und zur Erklärung vieler experimentell gewonnener Diagramme dienen kann. (9). Geht man von dieser Vorstellung aus, so lassen sich auch die nach oben konkaven Anfänge der in den Darstellungen 18 und 19 Seite 58 enthaltenen Kurven auf eine Verschmierung von Relaxationszeiten zurückführen. In der Darstellung 10 Seite 32 ist ein der Temperatur -65 °C entsprechender Kurvenanfang vergrössert herausgezeichnet. Wir sehen hier unsere Annahme dadurch bekräftigt, dass sich die bei 3,5 beginnende Kurve keineswegs asymptotisch an die Abszisse anschmiegt, sondern wie es die letzte Skizze verlangt, steil in sie einmündet.

Eine spektrale Analyse der Relaxationszeit kann bei Temperaturdispersion nur qualitativ vorgenommen werden, da nach den Ausführungen auf Seite 52 in der Formel für die Relaxationszeit nicht nur die Temperatur explizit, sondern auch die Aktivierungsenergie und die Entropieänderung , die ihrerseits wieder in unbekannter Weise Funktionen von der Temperatur sind, mit eingehen. Ein vollständiges Bild lässt sich also erst dadurch gewinnen, dass man durch Messung der Frequenz- und Temperaturdispersion die Dispersionsfläche für die betreffende Substanz ermittelt.

Davidson und Cole (9) haben für Glyzerin empirisch die Dispersionsformel:

33) $$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{(1 + i\omega\tau)^\beta}$$

aufgestellt. Real- und Imaginärteil ergeben sich hieraus wegen $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$ zu:

34) $$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{\rho^\beta} \cdot \cos(\beta\varphi)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{\rho^\beta} \cdot \sin(\beta\varphi)$$

mit $\rho = \sqrt{1 + (\omega\tau)^2}$ und $\operatorname{tg}\varphi = \omega\tau$ 35)

Die Schnittpunkte des Bogens mit der ε'- Achse im ε'-ε''-Diagramm liegen nach dieser Formel bei $\varepsilon' = \varepsilon_\infty$ und $\varepsilon' = \varepsilon_0$.

Der Anstieg des Kurvenbogens ist gegeben durch:

$$\varepsilon''/(\varepsilon' - \varepsilon_\infty) = \operatorname{tg}\,\circ$$

Unter Berücksichigung der Gleichungen 34 folgt:

$$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon' - \varepsilon_\infty} = tg(\beta\varphi) = tg\ \Theta$$

Also:

$$\beta\varphi = \Theta$$

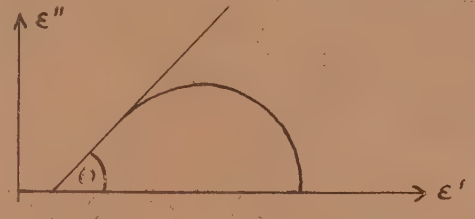
Die Beziehung 35): $tg\ \varphi = \omega\tau \to \infty$ für $\omega \to \infty$ hat

$$\varphi \to \pi/4$$

zur Folge. Man erhält also für den Kurvenanfang nach obiger Gleichung:

$$\beta = \Theta/(\tfrac{\pi}{4})$$

Θ kann man aus dem Bild 18 Seite 58 für verschiedene Temperaturen entnehmen. Auf diese Weise wurden für:



-50 °C $\beta = 0,60$
-35 °C $\beta = 0,57$

ermittelt. Mit Hilfe von β kann man aus der Gleichung 33 die Relaxationszeit ausrechnen. Auf diese Weise von Davidson und Cole (9) erhaltene Werte sind zum Vergleich in die Tabelle 1 Seite 49 mit eingetragen

Für -50 °C wurde mit Hilfe der Gleichung 33:

$$\varepsilon' = \mathcal{R}n\left(\varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{(1+[i\omega\tau)^\beta}\right)$$

ε' als Funktion von ω ausgerechnet und in die Darstellung 14 Seite 45 punktiert eingezeichnet. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung mit der experimentell erhaltenen Kurve sehr gut.

5. Ermittlung des Dipolmomentes:

Wir haben gesehen, dass die Debye'sche Theorie wegen der einschränkenden Annahmen bei der Berechnung des inneren Feldes nur eine erste Näherung darstellen kann. So erhält man aus der Debye'schen Formel (Glg. 7 Seite 31) durch Auflösen nach μ^2 mit

$$\frac{4\pi}{3} N\alpha = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}$$

36) $$\mu^2 = \frac{9KT}{4\pi N} \cdot \frac{M}{\rho} : \frac{(\varepsilon - n^2) \cdot 3}{(\varepsilon + 2)(n^2 + 2)}$$

n = Brechungsindex (Kap. VII), T = abs. Temperatur
k = Boltzmannkonstante, N = Loschmidt'sche Zahl

woraus sich für Glyzerin folgende Dipolmomente errechnen lassen:

- 70 °C	$\mu = 1{,}65\ 10^{-18}$ (cgs)
0 °C	$\mu = 1{,}46\ 10^{-18}$ "
- 60 °C	$\mu = 1{,}28\ 10^{-18}$ "

Glyzerin in Dioxan (unpolar !) gelöst liefert nach Landoldt-Börnstein: "Zahlenwerte und Funktionen" (34, 62) :

für + 15 °C $\mu = 2{,}64\ 10^{18}$ (cgs-Einh.)

Eine bessere Approximation an den wirklichen Wert kann nur eine Theorie bringen, die mit einem das Reaktionsfeld zwischen den Dipolen berücksichtigenden inneren Feld arbeitet (Onsager). Durch Assoziation bedingte Fehler bleiben dabei unberücksichtigt:

Die sich aus einem Deformations- und einem Orientierungsanteil zusammensetzende Polarisation ist gegeben durch:

$$p = p_{Def} + p_{Or}$$

mit $p_{Def} = N_o \alpha E_i$ $p_{Or} = N_o m$

p = Polarisation/ccm, E_i = inneres Feld
N_o = Teilchenzahl/ccm,

m ist das nach aussen wirksame mittlere Dipolmoment:

$$m = \frac{\mu^2}{3KT} E_R$$

Es folgt also:

$$p = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} E = N_o \alpha E_i + \frac{\mu^2}{3KT} E_R N_o$$

E_R ist das nach Onsager auf die Dipole wirkende Richtfeld. Der wesentlichste Fortschritt der Onager'schen

Theorie gegenüber allen älteren Theorien besteht darin, dass der mittlere Wert des Richtfeldes E_R nicht gleich dem des inneren Feldes E_i angenommen wird. Gegenüber der das Reaktionsfeld völlig vernachlässigenden Debye'schen Theorie wird das Molekül als in einem Hohlraum befindlich betrachtet, der etwa seinem eigenen Volumen entspricht.

Nach Onsager erhält man für die Molpolarisation:

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N \left(\frac{2\varepsilon(n^2+2)}{(\varepsilon+2)(2\varepsilon+n^2)} \alpha + \frac{(n^2+2)^2(2\varepsilon+1)\varepsilon}{(\varepsilon+2)(2\varepsilon+n^2)^2} \frac{\mu^2}{3KT} \right)$$

und für das Quadrat des Dipolmomentes:

$$\mu^2 = \frac{9KT}{4\pi N} \frac{M}{\rho} \frac{(\varepsilon - n^2)(2\varepsilon + n^2)}{\varepsilon (n^2+2)^2}$$

Die nach Debye und Onsager ohne Berücksichtigung der Assoziation berechneten Dipolmomente sind in Tabelle 3 eingetragen:

Tabelle 3

Elektrisches Moment von Glyzerin.

T °C	nach Debye (cgs-Einh.)	nach Onsager (cgs-Einh.)	Glyzerin in Dioxan gelöst (62)
+ 70	$1{,}65 \cdot 10^{-18}$	$4{,}- \cdot 10^{-18}$	$2{,}67 \cdot 10^{-18}$
+ 15	----------	----------	
0	$1{,}46 \cdot 10^{-18}$	$4{,}14 \cdot 10^{-18}$	
- 60	$1{,}28 \cdot 10^{-18}$	$4{,}31 \cdot 10^{-18}$	

6. Über das dielektrische Verhalten im kristallinen Zustand:

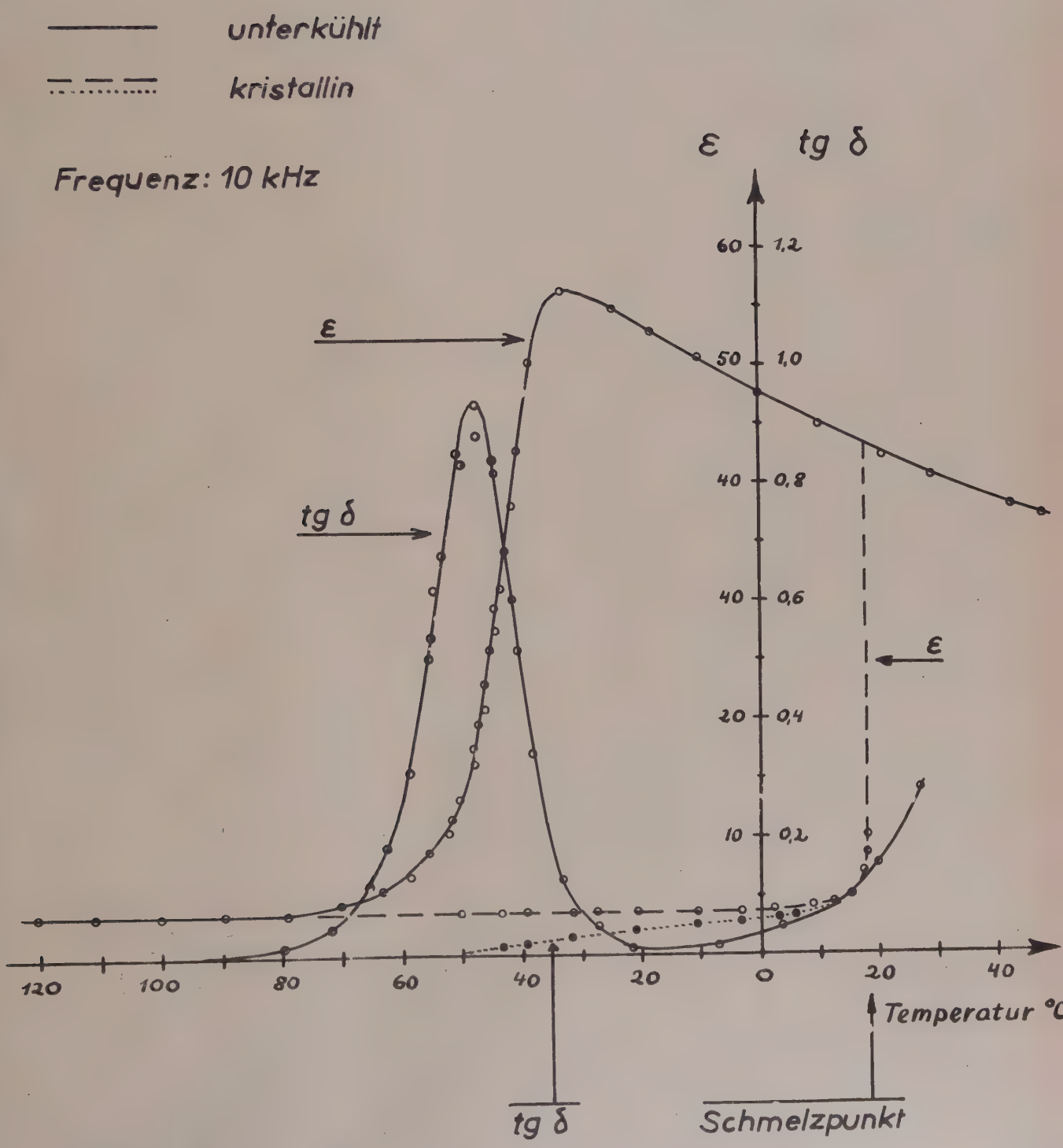
Nach der Darstellung 20 Seite 67 steigt die Dk von kristallinem Glyzerin am Schmelzpunkt (+18 °C) unstetig auf den für den flüssigen Zustand geltenden Wert. Die dielektrischen Verluste steigen von -55 °C ab langsam auf etwa 0,1 in der Nähe des Schmelzpunktes. Dieses Verhalten ist keineswegs selbstverständlich, denn man kennt eine Menge von Flüssigkeiten, deren Dipole beim Erstarrungsprozess nicht einfrieren, z.B. Wasser und Cyclohexanol.

Der Umstand, dass für kristallines Glyzerin die rotatorischen Freiheitsgrade praktisch völlig eingefroren sind, kann dazu dienen, Rückschlüsse auf die Kristallisationsgeschwindigkeit zu ziehen. Die Darstellungen 21 Seite 68 geben die Abhängigkeit der Dk und des Verlustwinkels $tg\delta$ von der Temperatur wieder. Dabei entspricht die Kurve a dem reinen unterkühlten Zustand. Beim Aufnehmen der Kurven b_1 und b_2 trat während des Erwärmens Kristallisation ein. Kurz vor Erreichen des kristallinen Schmelzpunktes wurde das aus kristalliner und unterkühlter Phase bestehende Gemisch wieder abgekühlt und bei nochmaligem Erwärmen die Kurven c_1 und c_2 erhalten. Trägt man die Differenz der für den reinen unterkühlten und den teilweise kristallisierten Fall erhaltenen Dk-Werte in Abhängigkeit von der Temperatur auf, so kann man der für die Wendestelle dieser Kurve gültigen Temperatur in roher Näherung die maximale Kristallisationsgeschwindigkeit zuordnen. Man erhält auf diese Weise für das Maximum etwa -13 °C, ein Wert, der sich später bei den Ultraschallmessungen auch visuell ermitteln liess.

Der Zusatz von etwa 1% Wasser zu Glyzerin verschiebt die in Abhängigkeit von der Temperatur aufgenommenen Dispersionskurven um etwa 1,5 °C zu tieferen Temperaturen hin

Dielektrizitätskonstante ε und dielektrischer Verlustfaktor tg δ als Funktion von der Temperatur.

Bild 20



Dielektrizitätskonstante ε als Funktion v.d. Temperatur.

a : unterkühlter Zustand

b_1 c_1 : teilweise kristallisiert

d : kristallin

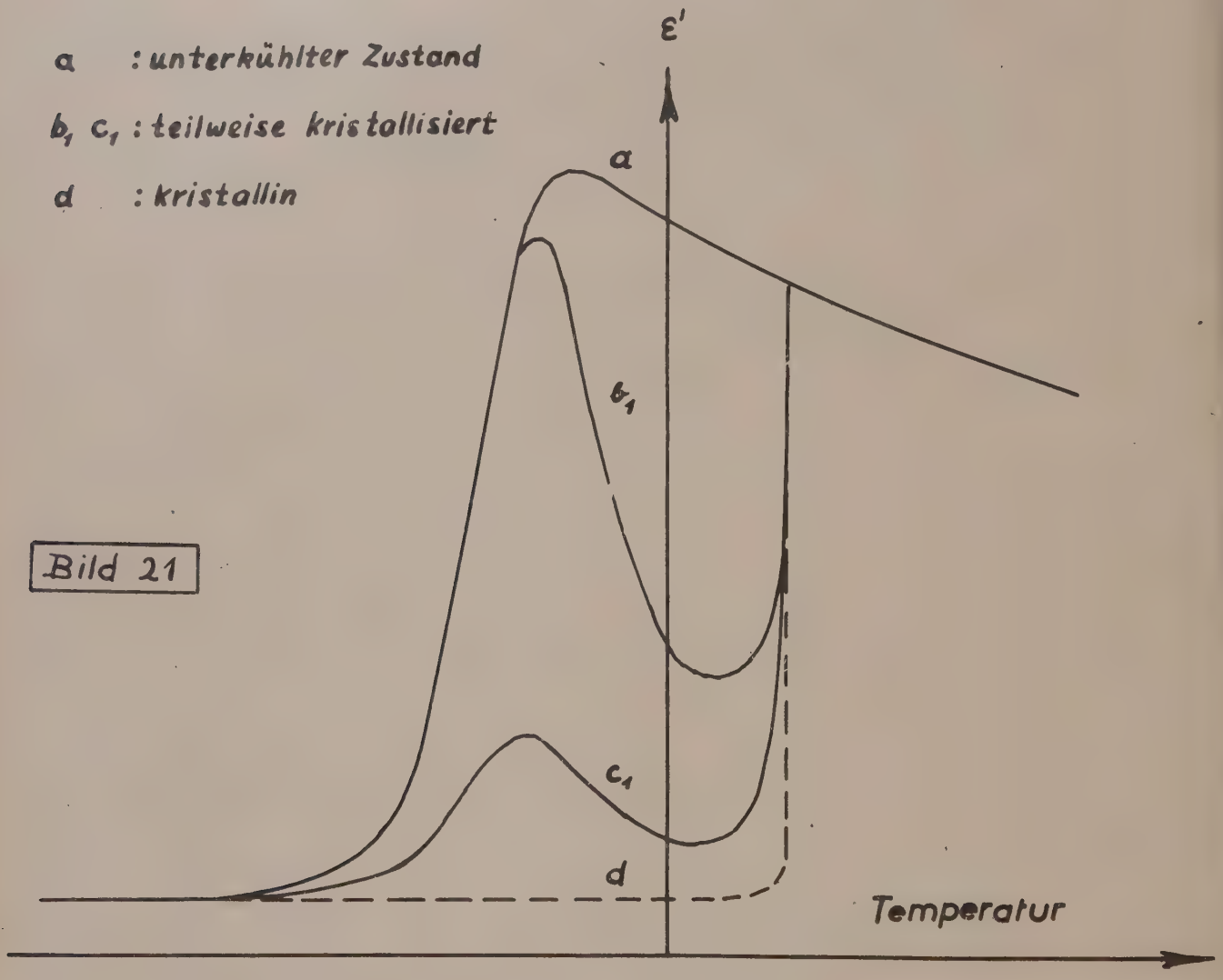
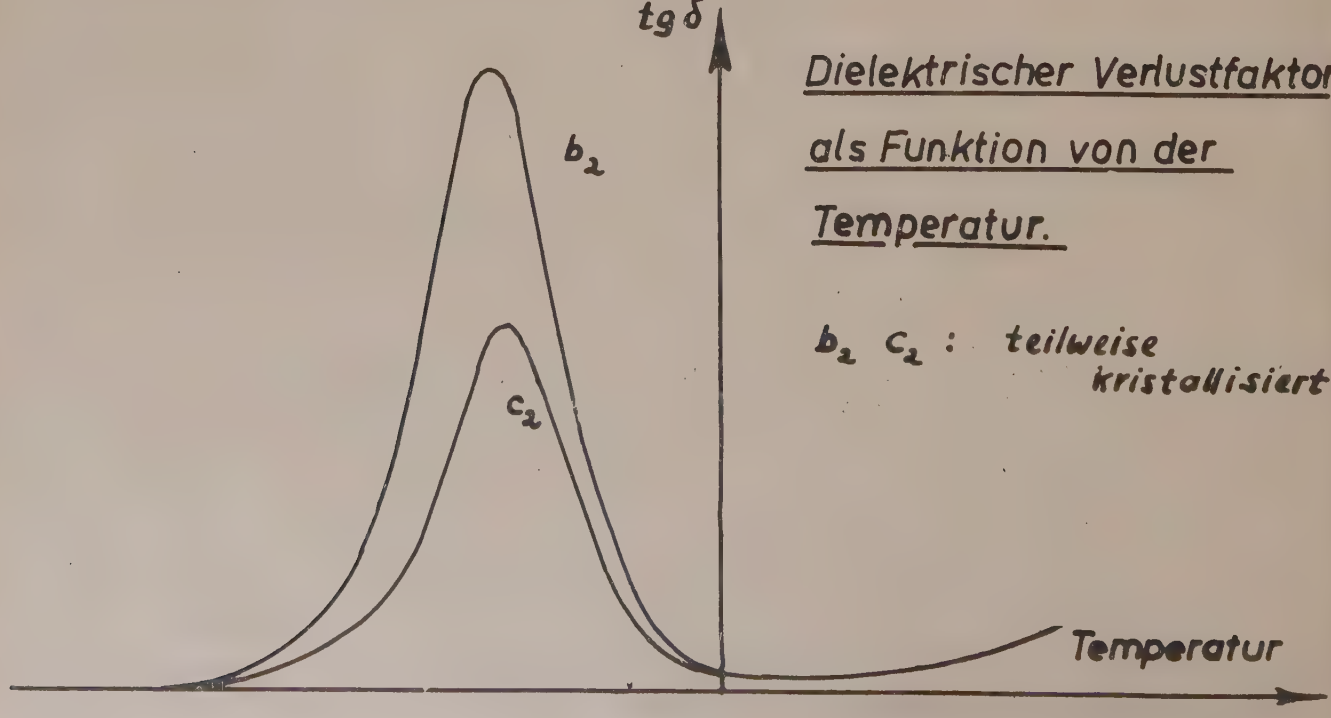


Bild 21



Dielektrischer Verlustfaktor als Funktion von der Temperatur.

b_2 c_2 : teilweise kristallisiert

VI. Der amorphe Schmelzprozess im Zusammenhang mit der spezifischen Wärme und der Entropie.

Im Vorangehenden hatten wir gesehen, dass bei einer Temperaturabnahme die Fähigkeit der Dipole, Feldänderungen zu folgen, infolge zunehmender Viskosität abnimmt,- oder anders ausgedrückt,- dass sich bei Störung des thermodynamischen Gleichgewichtes die Wahrscheinlichkeit für einen Dipol, sich in eine dem neuen Gleichgewicht entsprechende Lage zu begeben, verringert, und entsprechend der Gleichung:

$$\tau = A \exp.(\Delta H/T)$$

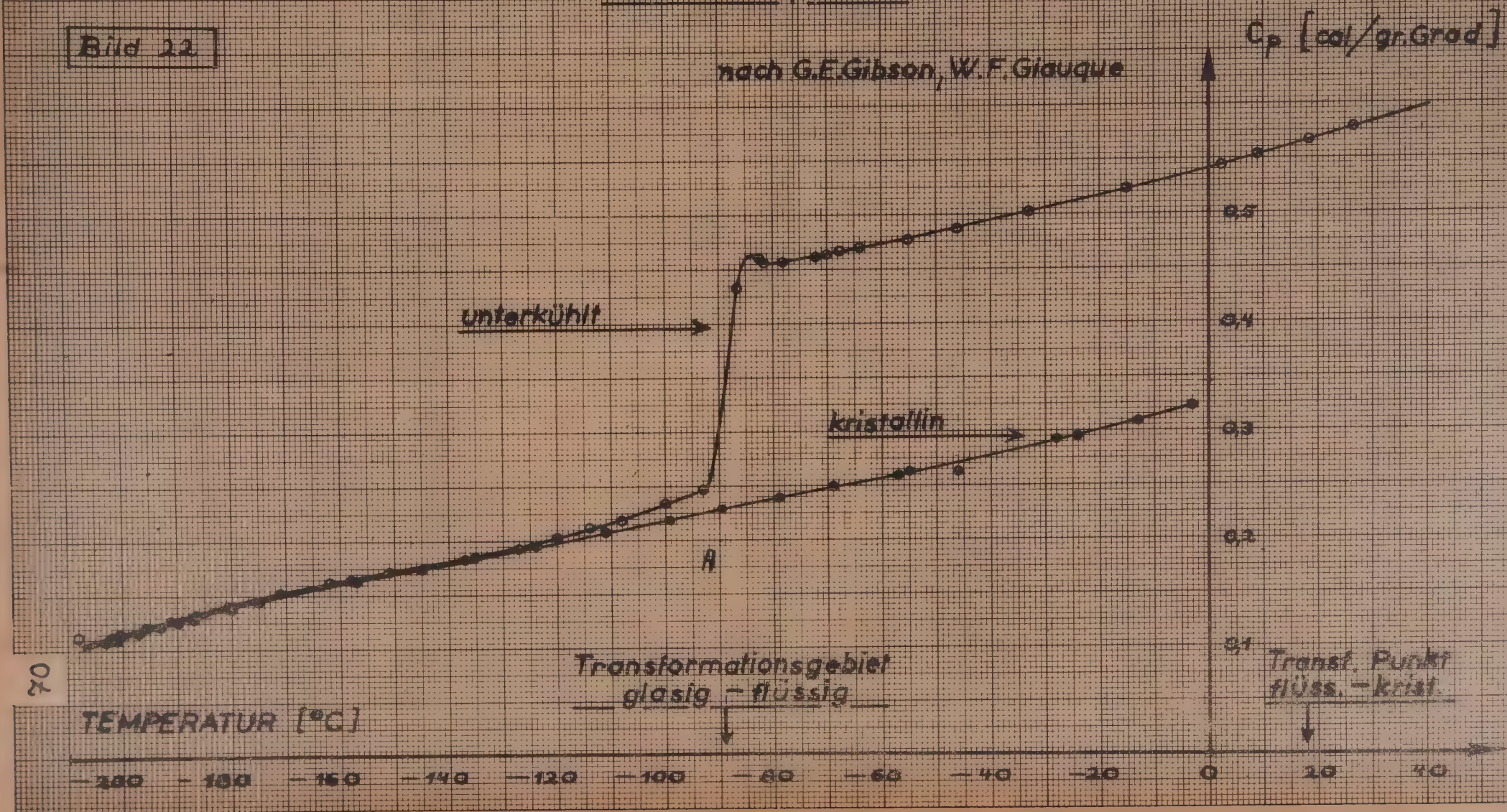
der Quotient aus der Aktivierungsenergie, die zum Überschreiten der Potentialschwelle nötig ist,- und der Temperatur,- zunimmt. Die energetischen Verhältnisse müssen besonders bei der Messung der spezifischen Wärme als Funktion von der Temperatur zum Ausdruck kommen.

Bild 22 Seite 70 gibt die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme nach Messungen von G.E.Gibson und W.F.Giauque (16) wieder. Wie man sieht, fällt die spezifische Wärme von höheren zu tieferen Temperaturen hin für flüssiges Glyzerin kontinuierlich bis etwa - 81 °C. Nach Durchlaufen eines kleinen relativen Maximums fällt die spez. Wärme in einem kleinen Temperaturbereich bis auf etwa 0,24 cal/gr.Grad ab und nähert sich dann den für kristallines Glyzerin geltenden Werten. Die von G.S.Parks und H.M.Huffmann (42) für andere organische Substanzen in der Nähe ihres Transformationsgebietes glasig-flüssig erhaltenen Kurven für die spez. Wärme sind einander qualitativ gleich. Mit abnehmender Zahl der Hydroxylgruppen verschiebt sich das Temperaturgebiet, in dem der starke Abfall der spez. Wärme auftritt, zu tieferen Temperaturen hin.

Aus Bild 22 Seite 70 lässt sich ablesen, dass die spezifische Wärme des unterkühlten Glyzerins im Transformationsgebiet von dem für den kristallinen Zustand geltenden Wert $c_p \approx 0,24$ cal/gr.Grad um 0,215 cal/gr. pro Grad steigt; das sind auf das Mol bezogen $0,215 \cdot 92 \approx 20$ cal/Mol·Grad. Diese Differenz der spez. Wärme bleibt bis zum kristallinen Schmelzpunkt prak-

Spezifische Wärme C_p von flüssigem, glasigem und kristallinem Glyzerin in Abhängigkeit von der Temperatur.

[Bild 22]



tisch konstant. Man könnte zunächst annehmen, dass dieser Energiebetrag allein durch die Anregung der rotatorischen Freiheitsgrade im Transformationsgebiet glasig-flüssig gegeben ist.

Nun erhält man aber nach der kinetischen Gastheorie für die Molwärme eines Festkörpers, wenn f Freiheitsgrade angeregt sind:

$$C_v = f/2\ R \qquad R = \text{allg. Gaskonstante}$$

Im Transformationsgebiet glasig-flüssig werden die rotatorischen Freiheitsgrade der Glyzerinmoleküle frei. Wenn wir diesen drei Freiheitsgrade der potentiellen und drei der kinetischen Energie zuschreiben, so können wir erwarten (10), dass die Molwärme in diesem Temperaturbereich um

$$C_v = (3 + 3) \cdot R / 2 = 6 \text{ cal/Grad·Mol}$$

steigt. Setzt man nach Simon (10) als $C_p - C_v$- Korrektion maximal 5 cal pro Grad pro Mol an, so findet man, dass der Anstieg der spezifischen Wärme für unterkühltes Glyzerin entgegen den oben ausgesprochenen Erwartungen um etwa

$$(20 - 6 - 5) \text{ cal/Grad·Mol}$$

d.h. 9 cal/Grad·Mol zu gross ist. Diese Kalorien (~ 0,1 cal/Grad·gr.) sind im Transformationsgebiet zusätzlich gegen die Ordnung erzeugenden Kräfte zu leisten (Simon, 10), ähnlich wie bei der Erwärmung einer Flüssigkeit nicht nur die Energie aufzubringen ist, die nach der Formel

$$C_v = (f/2) \cdot R$$

notwendig ist, um die Moleküle in den der Versuchstemperatur entsprechenden Energiezustand zu versetzen, sondern zusätzlich noch eine Arbeit geleistet werden muss, um den der höheren Temperatur entsprechenden geringeren Assoziationsgrad der Flüssigkeit zu erreichen.

Für den Entropieunterschied zwischen dem glasigen und dem kristallinen Zustand erhält man nach Gibson und Giauque:

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

$$= \frac{Q_S}{T_S} - \int_T^{T_S} \frac{(c_p)_{glas} - (c_p)_{krist.}}{T} \, dT$$

$$= \frac{Q_S}{T_S} - \int_T^{T_S} \left\{ (c_p)_{glas} - (c_p)_{krist.} \right\} d(\ln T)$$

Der Index S bezieht sich auf den Schmelzpunkt

Das Integral liefert praktisch nur zwischen dem kristallinen und dem glasigen Schmelzpunkt einen Beitrag. Für Temperaturen unterhalb des Transformationsgebietes glasig-flüssig erhält man mit einer Schmelzwärme Q_S = 4370 cal/Mol als Entropieunterschied zwischen dem kristallinen und dem glasigen Zustand (16):

$$S = (15{,}02 - 9{,}39) \text{ cal/Grad·Mol}$$
$$= 5{,}6 \text{ cal/Grad·Mol}$$

Dieser Entropiebetrag ist ein Mass für den den Glaszustand charakterisierenden höheren Grad molekularer Unordnung.

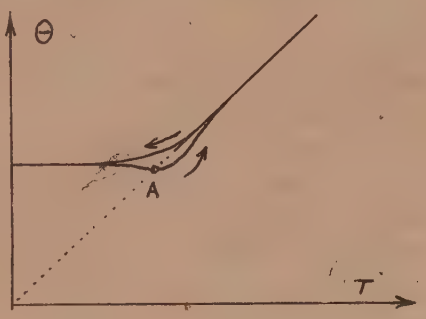
Nach dem dritten Hauptsatz (Nernst) ist zu erwarten , dass die Entropie am abs. Nullpunkt null wird. Das ist nach der nebenstehenden Skizze für unterkühltes Glyzerin nicht der Fall. Nun hängen aber, wie bei fast allen Messungen, die für die spezifische Wärme erhaltenen Werte für Temperaturen, die gleich oder kleiner als die des Transformationsgebietes sind, etwas von der Abkühlgeschwindigkeit ab, und zwar so, dass der Substanz unterhalb des in der Darstellung 22 Seite 70 mit A bezeichneten Punktes bei raschem Abkühlen um etwa 1% höhere Werte zukommen als bei lang-

Skizze

samer Temperaturverminderung. Analog zu den Betrachtungen über das dielektrische Verhalten (S.39/40) können wir ganz allgemein sagen, dass bei einer raschen Temperaturverminderung der Ordnungszustand der Moleküle stets einer um einen gewissen Betrag hinter der äusseren Temperaur T nachhinkenden Temperatur entspricht, und dass der Ordnungszustand entsprechend der Änderung dieser "inneren Temperatur" mit der Geschwindigkeit $d\theta/dt$ in den für die Temperatur T geltenden thermodynamischen Gleichgewichtszustand übergeht. Führt man eine Relaxationszeit τ ein, so kann man (vergl. Seite 40) schreiben:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{\tau}(T - \theta)$$

Nimmt man eine konstante Abkühlgeschwindigkeit, so erhält man im θ-T-Diagramm im Transformationsgebiet flüssig-glasig eine Kurve (13), wie sie in der folgenden Skizze eingezeichnet ist. Hierbei gibt θ_0 die Temperatur an, die dem Ordnungszustand entspricht, in dem die Substanz eingefroren ist. Beim Erwärmen strebt die Probe zunächst dem Gleichgewichtszustand zu, von Punkt A ab hinkt θ in umgekehrter Weise wieder hinter der Temperatur her: Es bildet sich eine Hysteresisschleife aus.



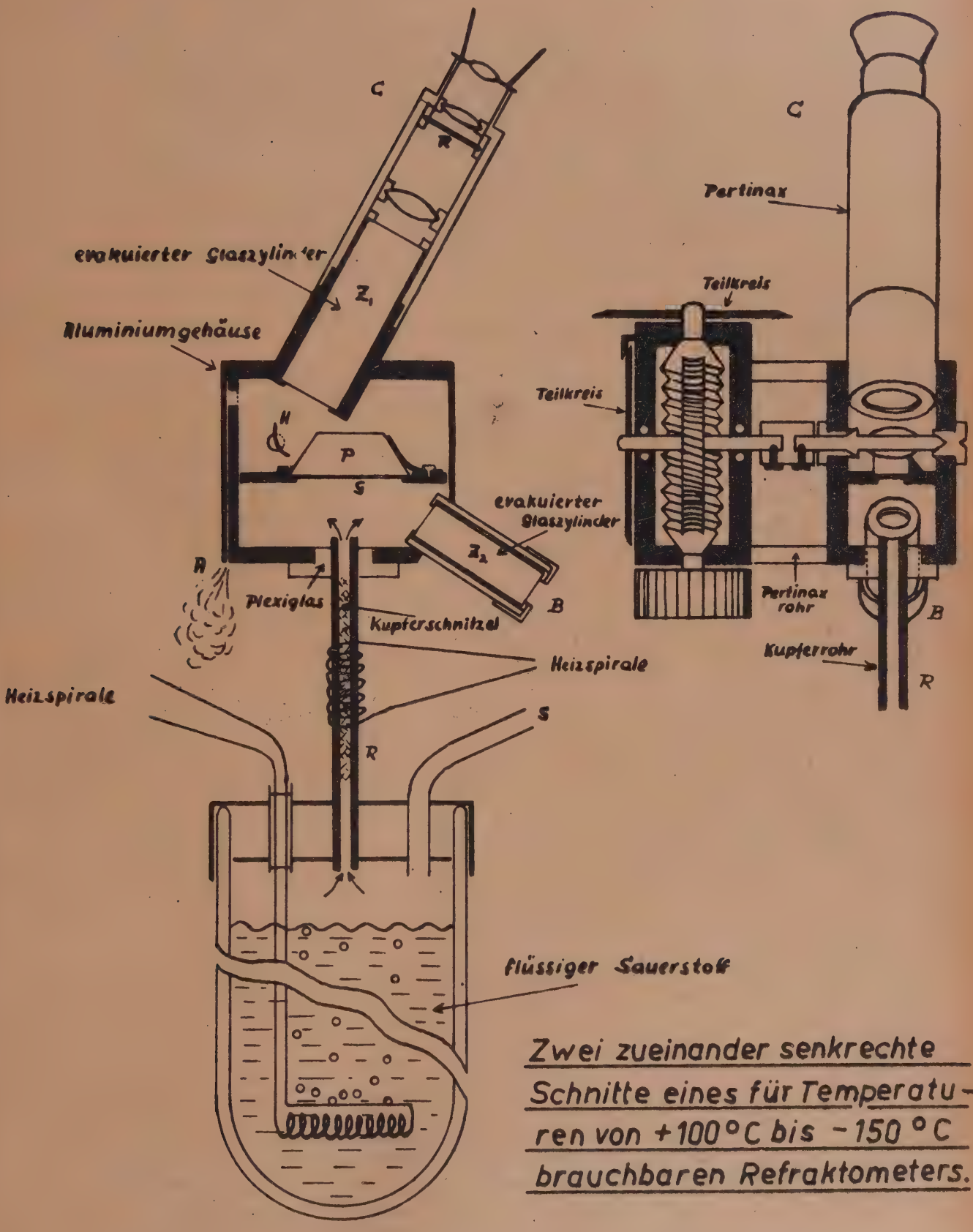
Für Versuchszeiten der Grössenordnung von Wochen konnte gezeigt werden, dass man bei der Verlängerung der Versuchszeit für ΔS unterhalb des Transformationsgebietes glasig-flüssig Werte erhält, die auf die gestrichelt gezeichnete Kurve der Skizze der vorigen Seite (S. 72) zu liegen kommen (23,53), so dass man annehmen kann, dass für unendlich lange Versuchszeiten ΔS unterhalb des Transformationsgebietes glasig-flüssig durch die punktiert und die gestrichelt gezeichnete Kurve gegeben ist. Der dritte Hauptsatz bleibt also nach wie vor richtig, wenn man seinen Gültigkeitsbereich auf thermodynamisch im Gleichgewicht befindliche Systeme beschränkt.

VII. Brechungsindex und Molrefraktion von unterkühltem Glyzerin:

a) Messverfahren:

Untersucht wurde nach der Methode von Pulfrich mit einer in Bild 23 Seite 75 wiedergegebenen Messanordnung. Das Flintglasprisma P befindet sich auf einem oben aufgerauhten Glasplättchen G, auf das die zu untersuchende Substanz aufgetragen wird. Das Prisma ist auf einer Neusilberplatte so gelagert, dass die Stellung exakt reproduzierbar ist. Die Temperatur wird mit einem Eisen-Konstantan-Haardrahtthermoelement direkt unter dem Glasplättchen G gemessen. In einem Dewargefäss kann flüssiger Sauerstoff verdampft werden. Durch ein heizbares, mit Kupferspänen gefülltes Kupferrohr R gelangt der Sauerstoff in die Messkammer, umspült das Prisma und tritt bei A aus. Bei -138 °C wurde die Messreihe abgebrochen, weil dann die erforderliche Verdampfungsgeschwindigkeit zu groß wurde. Die Lichtzufuhr geschieht durch den Ansatz B , beobachtet wird durch das Linsensystem C. Besondere Vorsorge musste getroffen werden, damit das Eintreten des Lichtes bei B und das Austreten bei C infolge der normalerweise bei solchen Temperaturen auftretenden Vereisung bzw. Kondensation nicht behindert wird. Aus diesem Grunde befinden sich in den Kunststoffrohren B und C zylindrische, trockene Luft enthaltende Glasgefässe Z , deren eine Stirnseite auf tiefer Temperatur, die andere auf Zimmertemperatur liegt. Der von B durch das Glasplättchen G, die Versuchssubstanz und das Prisma gehende Lichtstrahl (Natrium-Licht) gelangt über den drehbaren Hohlspiegel H nach C , wo man die beobachtbare schwarz-gelbe Grenz mit einem auf der Glasplatte J befindlichen Strich zur Deckung bringen kann.

Mit einer den Hohlspiegel H tragenden, des Wärmeleitvermögens wegen durch ein dickes Kunststoffstück unterbrochenen Messingachse ist ein Feintrieb gekoppelt. An ihm lässt sich die jeweilige Spiegelstellung in willkürlichen Einheiten ablesen. Ein Teilstrich entspricht einer Spiegeldrehung von 0,03 Grad und das einer Änderung des Brechungsindex von etwa $5 \cdot 10^{-4}$.



Zwei zueinander senkrechte Schnitte eines für Temperaturen von +100 °C bis −150 °C brauchbaren Refraktometers.

Bild 23

Da die konisch gelagerte Achse wegen der tiefen Temperaturen nicht gefettet werden kann, sie andererseits aber auch kein Spiel haben soll, lässt dieselbe sich etwas schwer drehen, was eine gewisse Torsion der Achse hervorruft. Die Messwerte wurden daher so gewonnen, dass einmal von hohen, einmal von tiefen Werten kommend eingestellt und dann der Mittelwert genommen wurde. Das Gerät wurde mit einem handelsüblichen Refraktometer bei Zimmertemperatur geeicht.

b) Diskussion der Messergebnisse:

Bei genügend hoher Frequenz spielt nach den Ausführungen über das dielektrische Verhalten die Orientierungspolarisation infolge Relaxationserscheinungen keine Rolle mehr. ε nähert sich entsprechend der Maxwell'schen Beziehung dem Quadrat des Brechungsindex n. Die Molpolarisation ist für diese Frequenzen durch die Lorentz-Lorenz'sche Gleichung:

$$P_{Def} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N\alpha$$

gegeben.

α = Polarisierbarkeit, N = Loschmidt'sche Zahl
M = Molekulargewicht, P = Molrefraktion
ρ = Dichte

Cartright und Errera (34) fanden an Hand von Präzisionsmessungen:

$$P = 19{,}81$$

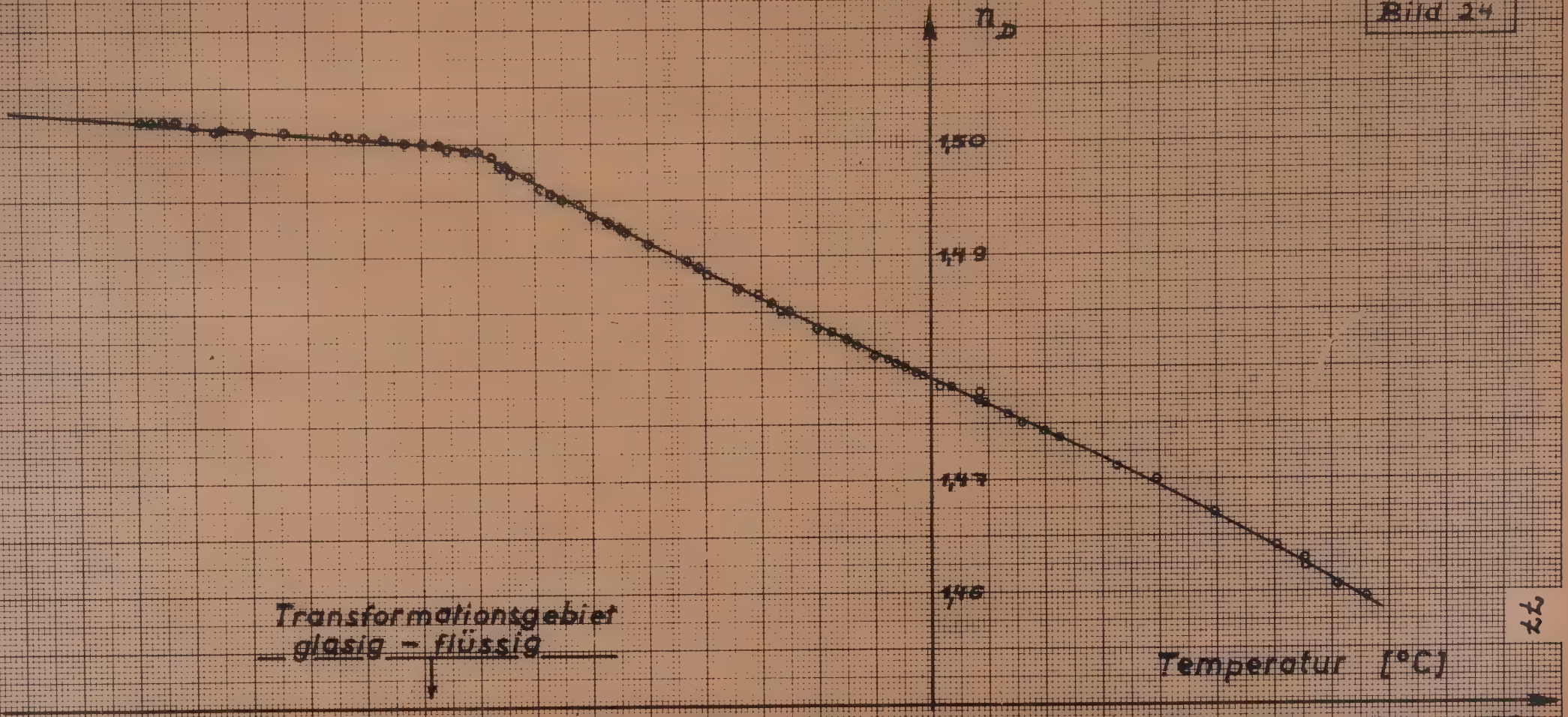
Nach unseren Messungen erhält man, wenn man für n den für Natriumlicht gültigen Brechungsindex einsetzt:

$$P_{Def} = 20{,}5$$

Die Verschiebungspolarisation nennt man im optischen Gebiet allgemein auch Molrefraktion. Sie ist bei einem chemisch einheitlichen, amorphen Stoff eine charakteristische, vom Aggregatzustand und der Temperatur nahezu unabhängige Grösse. Der Brechungsindex hängt also praktisch nur von der Packungsdichte der Moleküle,

Der Brechungsindex n_D von flüssigem und glasigem Glyzerin als Funktion von der Temperatur

Bild 24



der Art ihrer Atome und ihrer Bindungsweise ab. Durch Differentiation der Gleichung für die Molrefraktion erhält man:

$$d\varrho = \frac{M}{P} \frac{6n}{(n^2+2)^2} dn$$

Auf diese Weise hat man die Möglichkeit, das Verhalten der Dichte über den gesamten Temperaturbereich, in dem der Brechungsindex gemessen werden konnte, zu studieren.

Wie man sieht, sind die für die Dichte (Bild 2 Seite 17) und den Brechungsindex (Bild 24 Seite 77) erhaltenen Kurven einander entsprechend der letzten Gleichung ähnlich. In beiden Fällen haben die Kurven im Temperaturbereich zwischen dem Transformationsgebiet und etwa +80 °C einen leicht S-förmigen Verlauf. Im Transformationsgebiet vermindert sich der Temperaturkoeffizient auf einen konstanten Wert. Nach unseren Messungen bleibt die Molrefraktion im Temperaturbereich von +80 °C bis -160 °C bis auf 1% konstant.

VIII. Die Schallgeschwindigkeit, die Schallabsorption und Schalldispersion in Glyzerin.

a. Messverfahren:

Der Temperaturbereich unserer Untersuchungen erstreckt sich von etwa +100 °C bis -125 °C. Zusammenhängende Messreihen gestalten sich in diesem Gebiet sehr schwierig und sind in der Literatur praktisch nicht zu finden.

Zu dieser Arbeit stellte das Institut für Metallforschung, Saarbrücken, Abteilung Prof. Dr. H. Seemann, ein nach dem Impulsverfahren arbeitendes Ultraschallgerät von Siemens mit einer Frequenzregelung von 0,5; 1; 2,5 und 5 mHz zur Verfügung.

Die Arbeitsweise des Gerätes ist folgende (51, 52): Ein elektrischer Impulsgeber gibt kurze Impulse auf einen Hochfrequenzgenerator, der dann für die Dauer des Impulses einen piezoelektrischen Quarz zu hochfrequenten Schwingungen anregt. Dämpft man den Quarz hinreichend, beispielsweise durch Aufkitten von Kunststoff, Hartgummi, Paraffin oder dergl. auf eine seiner Elektroden, so erreicht man, dass der hochfrequente Impuls durch den Quarz nicht verzerrt wird. Die Dickenschwingungen des Quarzes bleiben praktisch auf die Zeitdauer des Impulses beschränkt und damit auch die Energieabstrahlung in ein zu untersuchendes Medium. Koppelt man ein Prüfstück an den Quarz an, so wird es entsprechend der Impulsfolge von Wellengruppen durchwandert. Die Intensität nimmt infolge von Absorption langsam ab. An Substanzen mit einem anderen Schallwiderstand ϱu (ϱ = Dichte, u = Schallgeschwindigkeit) wird der Schallimpuls teilweise reflektiert, so dass ein Echo zum Quarz zurückgelangen und ihn wiederum in mechanische Schwingungen versetzen kann. Die dabei an seinen Elektroden auftetende Wechselspannung wird verstärkt und auf das horizontale Plattenpaar, - eine mit der Impulsfolge synchron laufende Kippspannung auf das vatikale Plattenpaar eines Braun'schen Rohres übertragen. Die einzelnen Echos sind dann als vertikale Ablenkungen des Elektronenstrahles auf dem Schirm des Braun'schen Rohres sicht-

bar. Die Schallwelle bleibt um so stärker gebündelt, d.h. der Raumwinkel, in den die Energie abgestrahlt wird um so kleiner, je kleiner das Verhältnis der Wellenlänge λ zu dem Quarzdurchmesser ist:

$$\sin \alpha \sim \frac{\lambda}{d}$$

Durch diese Beziehung ist der Frequenzbereich, in dem nach dieser Methode gearbeitet werden kann, bestimmt, da starke Bündelung hohe Frequenz und damit kleine Quarzdicken,- oder grosse Durchmesser bedingt. Gut zu handhaben sind Dimensionen, die etwa denen von 10- und 5 Frs-Münzen entsprechen. Der Arbeitsbereich liegt dann in der Gegend von etwa 1 mHz. Die höchsten, heute technisch verwandten Frequenzen liegen zwischen 10^8 und 10^9 Hz. Die Impulsdauer beträgt bei unserem Gerät etwa 1 μsec., die am Quarz auftretende Wechselspannung etwa 1 kV.

Es wurde zunächst versucht, mit dem Quarz den Messraum direkt zu beschallen, Quarz und Messraum also auf ein und derselben Temperatur zu halten. Bei Zimmertemperatur bietet diese Anordnung keinerlei Schwierigkeit. Bei hohen wie bei tiefen Temperaturen ist der Quarz durch die verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten der Halterungen gefährdet. Während bei höheren Temperaturen mit einer entsprechenden Versuchsanordnung noch gearbeitet werden kann, stösst man bei tiefen Temperaturen auf sehr grosse Schwierigkeiten, die teilweise dadurch bedingt sind, dass die wegen des starken hygroskopischen Verhaltens notwendigen Dichtungen spröde werden, und die den Quarz umgebende Flüssigkeit erstarrt. Infolge der voneinander verschiedenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Quarzes einerseits, des Kittmaterials, mit dem die Elektroden auf den Quarz geklebt sind, der Elektroden und der Untersuchungsflüssigkeit andererseits, entstehen in den Grenzschichten Sprünge;- der Quarz springt mit oder ohne Elektroden von dem Prüfling ab und kann in der starr gewordenen Lagerung zerbrechen. Durch die zwischen Quarz und Messflüssigkeit entstandenen Hohlräume kann keine hinreichende Energie mehr in den Messraum gelangen; der Quarz ist nicht mehr gedämpft.

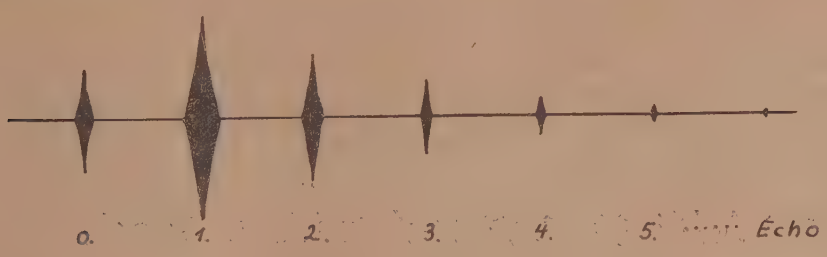
Bei Temperaturen über Zimmertemperatur laufen die Ultraschallimpulse vom Quarz zum Reflektor und gelan-

gen durch Absorption mässig geschwächt zum Quarz zurück und geben auf dem Leuchtschirm des Oszillographen eine grosse Zahl deutlich unterscheidbarer Echos, deren Abstand ein Mass für die Schallgeschwindigkeit ist und deren Höhe die Absorptionsverhältnisse wiedergibt. Unterhalb von Zimmertemperatur erscheinen immer weniger Echos, bis schliesslich von -10°C an bis -50 °C fast die ganze Energie absorbiert wird. Man kann diesen Bereich hoher Schallabsorption in Bezug auf die Messungen dadurch einengen, dass man den Schallweg verkleinert. Eine untere Grenze des Schallweges ist dadurch gegeben, dass man bei weiterer Verkleinerung in die Grösse der für Glyzerin je nach der Temperatur

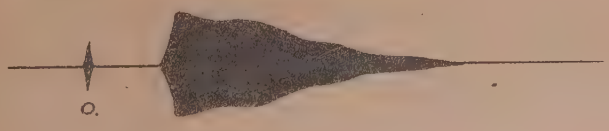
bei 0,5 mHz 0,4 bis 0,8 cm ,
bei 1,- mHz 0,2 bis 0,4 cm ,
bei 2,5 mHz 0,1 bis 0,2 cm

betragenden Schallwellenlänge kommt, was zur Folge hat, dass sich die auf dem Leuchtschirm sichtbar gemachten Echoimpulse so weit nähern, dass sie sich gegenseitig beeinflussen. Dazu kommt, dass für eine etwas grössere Zeitdauer als die, während der der Ausgangsimpuls ausgesandt wird, am Quarz also Hochfrequenz liegt, der Verstärker vom Quarz vermittels einer elektronischen Anlage getrennt ist. Auf dem Leuchtschirm liegt also hinter dem Ausgangsimpuls eine tote Zone, innerhalb derselben kein Echoimpuls sichtbar wird.

Bei weiterer Temperaturverminderung wird die Absorption geringer, die Zeit der sichtbaren Echoimpulse grösser.



Bei etwa -89 °C wird das Glyzerin glasig. Von dieser Temperatur ab kann der Fall eintreten, dass die vielen, vorher sehr scharfen Echos sich zu einem einzi-



-gen, eine steile Vorderfront besitzenden, verschmieren. Diesen Vorgang kann man sich einerseits so erklären, dass man annimmt, der Quarz sei nicht mehr gedämpft,- andererseits kann man aber auch vermuten, dass das entstandene Glas hohe innere Spannungen hat und schon bei kleinen Temperaturänderungen zahlreiche kleine Sprünge aufweist. Jeder einzelne kleine Sprung gibt ein kleines Echo, wobei die dem Quarz am nächsten gelegenen Fehlstellen wegen des geringeren Schallweges im Vergleich zu den dahinter gelegenen grössere Echos liefern. Auch dadurch lässt sich das zuletzt skizzierte Oszillogramm erklären.

Dasselbe Ergebnis ergab ein Ultraschallkopf, bei dem die Rückseite mit Paraffin ausgegossen war, und ein solcher, bei dem der Quarz auf einen Hartgummistab mit Silikonfett, das bekanntlich einen sehr geringen Gang der Viskosität mit der Temperatur hat, aufgekittet war. Die Temperaturregelung geschah bei diesen Versuchen mittels einer um die dickwandige, aus Messing gearbeitete Messkammer gewundenen Kühlschlange, der tropfenweise flüssiger Sauerstoff zugeführt wurde.

Im folgenden wurde mit einer Anordnung untersucht, die es gestattete, die Temperatur extrem langsam zu variieren und konstant zu halten, in der Messkammer auftetende Temperaturgradienten sehr klein zu halten und damit die inneren Spannungen im Glyzeringlas auf einem erträglichen Mass zu halten.

b. Versuchsanordnung:

Wegen der hohen Anschaffungskosten wurde eine Anordnung erstrebt, bei der die Quarze völlig ungefährdet waren. Herr Seilner von der Kristallfabrik Villeroy & Boch, Wadgassen, fertigte uns dankenswerter Weise zu diesem Zwecke aus Bleiglas einen kegelförmigen, 12,85 cm langen Körper an, dessen Wandung einen etwa der Strahlungscharakteristik des Quarzes entsprechenden Winkel gegenüber den plangeschliffenen Endflächen einschloss.

Der Glaskörper befand sich in einer etwa 3 mm starken Hülse, dessen unterhalb der Mitte des Glaskörpers gelegener Teil aus Messing, der darüber liegende aus Pertinax war (s. S. 83). Beide Teile waren luftdicht miteinander verschraubt. Der aus Messing bestehende

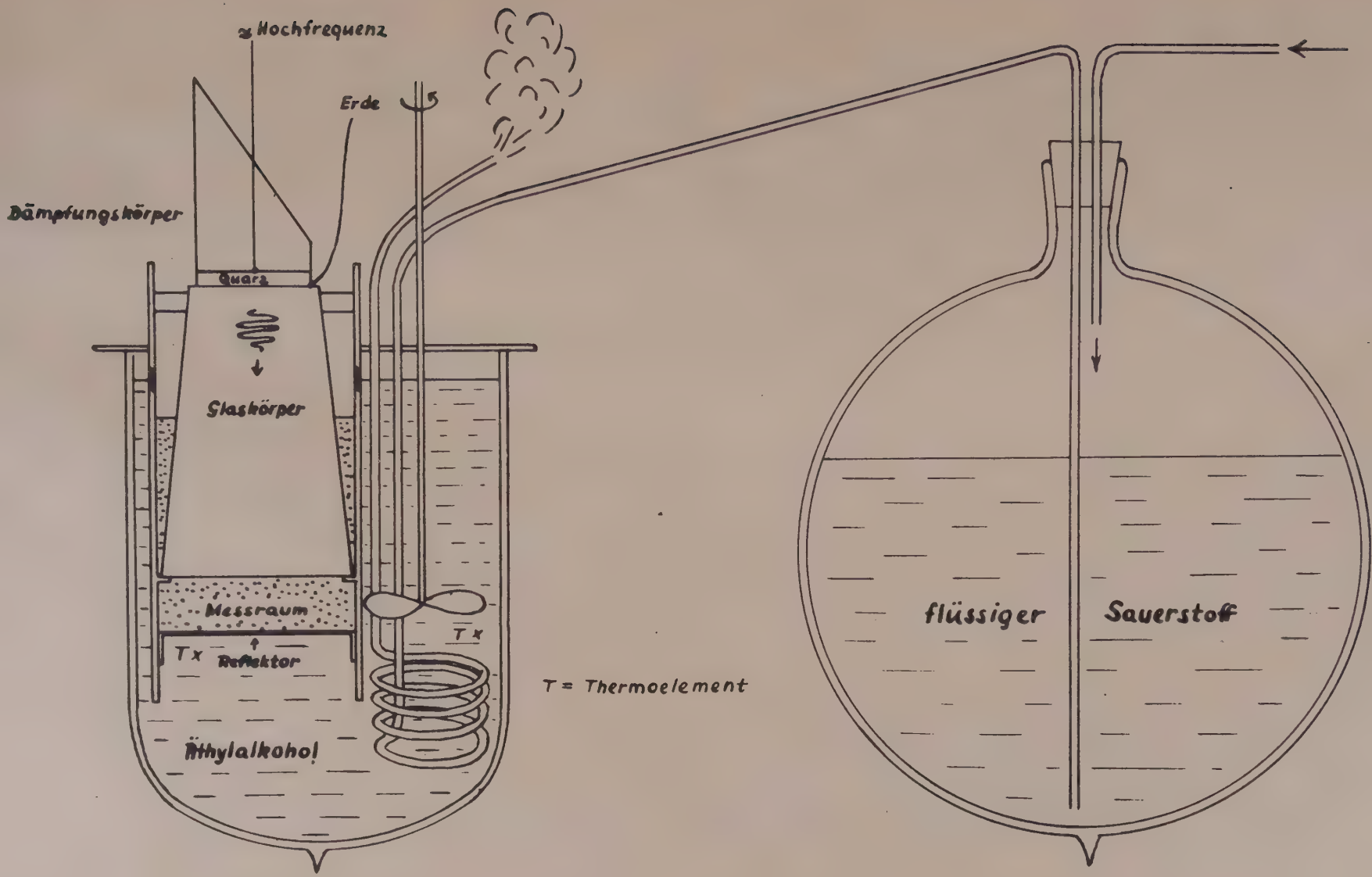


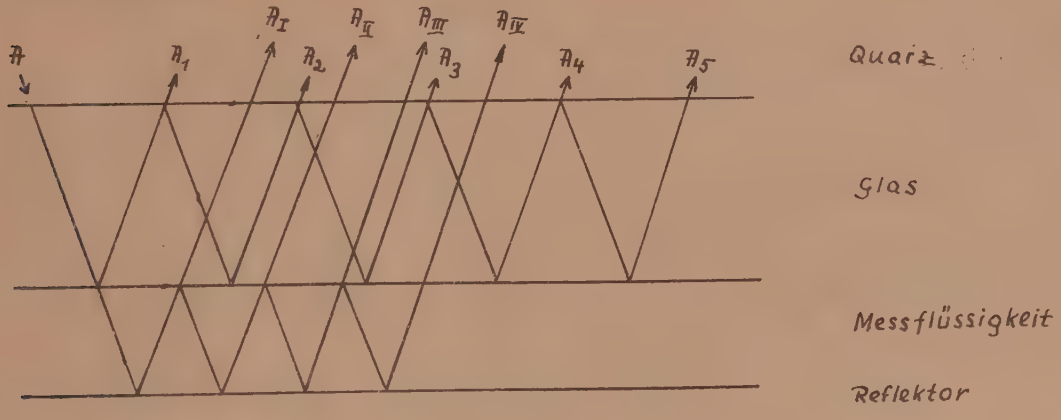
Bild 25

Ultraschallversuchsanlage.

Teil hatte in einer gewissen Höhe drei kleine Ansätze, auf denen die untere Stirnseite des Glaskörpers auflag. In dem unteren Teil des Messingrohres konnte ein 1/2 mm dicker Reflektor, der die Messkammer nach unten begrenzte, eingeschraubt werden. Die zu untersuchende Flüssigkeit füllte den gesamten Messraum aus. Um der thermischen Ausdehnung Rechnung zu tragen, tauchte der Glaskörper bis in die Hälfte in die Flüssigkeit, so dass bei Senkung der Temperatur und der dadurch hervorgerufenen Vergrösserung der Flüssigkeitsdichte die entsprechende Flüssigkeitsmenge am Glaskörper vorbei in die Messkammer nachfliessen konnte. Die Öffnung zwischen dem aus Pertinax bestehenden oberen Teil der Hülse und dem oberen Glasende war mit Gummi abgedichtet. Auf der oberen Stirnseite des Glases befand sich als untere Quarzelektrode eine dünne Aluminiumfolie und auf ihr der Ultraschallquarz. Als Kontaktflüssigkeit zwischen Glas und Elektrode, Elektrode und Quarz, diente Schmieröl. Die ganze Apparatur tauchte mit dem aus Messing bestehenden Teil der Hülse in ein mit Äthylalkohol gefülltes Dewargefäss. Ein Transportgefäss mit flüssigem Sauerstoff war mit einem Heber verschlossen und lieferte in eine in den Alkohol tauchende Kupferschlange tropfenweise flüssigen Sauerstoff. Zur Herstellung höherer Temperaturen diente ein Tauchsieder. Ein elektrisch betriebener Rührer, dessen aus dem Dewargefäss ragender Teil aus einem dünnen Neusilberrohr bestand, sorgte für gleiche Temperatur innerhalb des Dewargefässes. Die Temperatur und eventuell auftetende Temperaturdifferenzen konnten mit zwei Eisen-Konstantan-Haardrahtthermoelementen gemessen werden. In dieser Anordnung befindet sich der Quarz unabhängig von der Temperatur der Messkammer stets auf Zimmertemperatur. Die aus der Kühlflüssigkeit in den Aussenraum ragenden Teile sind ausnahmslos sehr schlechte Wärmeleiter: Pertinax, Glas, Gummi und Neusilber. Oberer und unterer Teil des Glaskörpers sind dabei maximal einer Temperaturdifferenz von annähernd 200 °C unterworfen. Da der Glaskörper sehr hohe innere Spannungen aufwies, die denselben bei unvorsichtig schneller Erwärmung oder Abkühlung des unteren Glasendes zerstört hätten, andererseits die Temperatur in der Messkammer mit der des Kühlbades übereinstimmen sollte, wurde der Temperaturbereich von +100 °C bis -150 °C in etwa 23 Stunden durchlaufen.

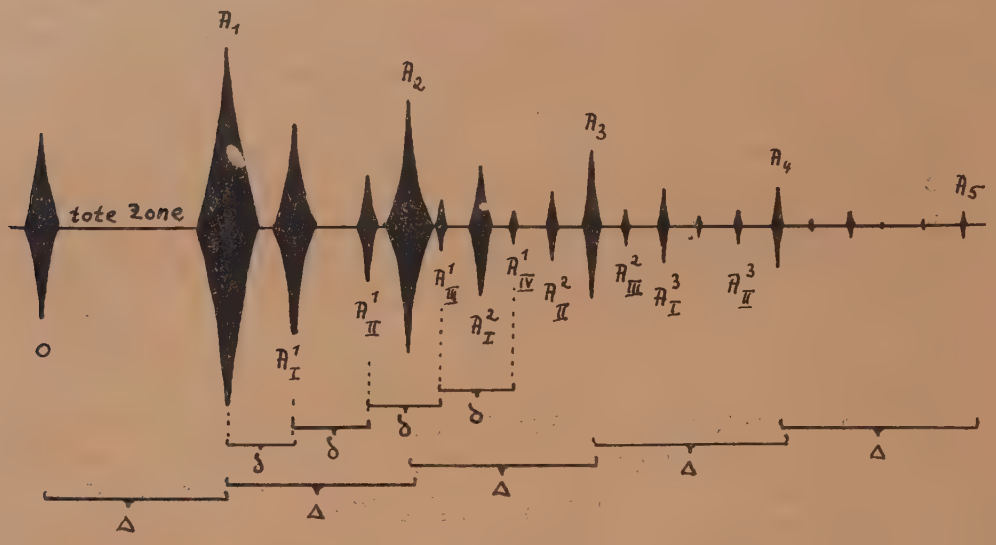
Der Messvorgang ist folgender:

Ein vom Quarz ausgehender Impuls A durchläuft den Glaskörper. Ein Teil der Energie wird am Ende desselben reflektiert und kehrt als erstes Glasecho A_1 zurück, während der Rest in die Messflüssigkeit eintritt. Ein Teil der Energie des ersten Glasechos geht in den Quarz, regt denselben an und wird als erstes Echo auf dem Leuchtschirm sichtbar, während der andere Teil reflektiert wird und den Glaskörper noch einmal durchläuft, wobei wiederum ein Teil in den Messraum eintritt, der andere eine Reflektion nach der Quarzseite des Glaskörpers hin erleidet, dort zum Teil den Quarz anregt und als zweites Glasecho erscheint, zum Teil aber auch wieder reflektiert wird und den Glaskörper noch einmal durchläuft usw. An der Quarzseite kommen also in zeitlich gleichen Abständen die Glasechos A_1, A_2, A_3..... an. Auf den Leuchtschirm übertragen heisst das, die Echos liegen gleichweit auseinander.



Zu der ersten, zweiten , ditten usw. Reflektion der Schallwelle am Glasboden gehört aber jeweils auch ein Teil, der in die Glyzerinstrecke übergeht, am Reflektor zum Teil reflektiert wird und zum Teil durch ihn hindurch geht. Der reflektierte Teil geht teils ins Glas und davon ein Teil in den Quarz und wird als das zum ersten Glasecho gehörende erste Glyzerinecho A_I auf dem Leuchtschirm sichtbar gemacht,- teils durchläuft er aber auch den Messraum noch einmal, so dass man auf dem Oszillographenschirm ein zum ersten Glasecho gehörendes erstes, zweites, drittes --- usw. Glyzerinecho erhält. Entsprechend gibt es natürlich

auch ein zum zweiten Glasecho gehörendes erstes, zweites, drittes, --- usw. Glyzerinecho, die zeitlich in gleichen Abständen ankommen.



c. Ermittlung der Schallgeschwindigkeit :

Die Messung der Schallgeschwindigkeit kann in folgender Weise vorgenommen werden:

Man bestimmt zunächst die Zeit, die der Schall zum Durchlaufen des Glaskörpers braucht. Dazu machen wir uns eine von H. Schmauch und W. Bentz ausgearbeitete Methode zu Nutzen (52):

Die Schallgeschwindigkeiten von Flüssigkeiten sind meist stark temperaturabhängig. Die von Äthylalkohol beträgt bei 20 °C 1180 m/sec. mit einem Temperaturkoeffizienten von -3,6 m/sec. pro Grad,- die von Wasser bei 25 °C 1497 m/sec. mit einem Temperaturkoeffizienten von +2,5 m/sec. pro Grad (2). Nimmt man eine Äthylalkohol-Wasser-Mischung von 17,35 Gew.% Athylalkohol, so folgt für

T = 5 °C	u = 1610 m/sec.
T = 15 °C	u = 1611 m/sec.
T = 25 °C	u = 1611 m/sec.
T = 35 °C	u = 1609 m/sec.

d.h. die Mischung ist in diesem Temperaturbereich praktisch temperaturunabhängig. Hat man eine stetig

und messbar variable Messtrecke dieser Flüssigkeitsmischung zur Verfügung und schaltet diese dem Glaskörper parallel, so erscheinen sowohl die Glasechos wie auch die der Messtrecke mit der Alkohol- Wasser-Mischung auf dem Leuchtschirm. Allerdings steht für je eine Messtrecke entsprechend weniger Energie zur Verfügung. Man kann nun die Vergleichsmesstrecke so lang wählen, lass die durch sie bedingten Echos auf dem Leuchtschirm mit den entsprechenden Glasechos zusammenfallen. Diese Einstellung lässt sich sehr genau erreichen, einerseits, weil bei der Überlagerung bei einer bestimmten Einstellung die Lichtmarken auf dem Oszillographenschirm eine maximale Grösse annehmen, andererseits bei nur annähernd gleicher Lage des ersten Glasechos und des ersten Vergleichsechos die späteren Echos entsprechend weiter auseinander liegen, so dass man beispielsweise nur noch die fünften Echos zur Deckung zu bringen hat, um exakte Einstellung zu erreichen. Auf diese Weise wurde die dem Glaskörper entsprechende Länge der Vergleichsstrecke gemessen. Wir erhielten für:

T = -98 °C	Frequenz:	Vergleichsmesstrecke:
	0,5 mHz	$S_{Vergl} = 3{,}777$ cm
	1,- mHz	$S_{Vergl} = 3{,}777$ cm
T = +20 °C	Frequenz:	Vergleichsmesstrecke:
	0,5 mHz	$S_{Vergl} = 3{,}763$ cm
	1,- mHz	$S_{Vergl} = 3{,}766$ cm

Da die Schallzeiten einander gleich sind, wenn die Echos aufeinander fallen, folgt:

$$t_{Glas} = t_{Vergl.}$$

Wegen $u = s/t$ folgt:

$$\frac{S_{glas}}{u_{glas}} = \frac{S_{vergleich.}}{u_{vergleich.}}$$

$$u_{glas} = \frac{S_{glas}}{S_{vergleich.}} u_{vergleich.}$$

mit $S_{Glas} = 12{,}85$ cm.

Setzt man obige Werte in diese Gleichung ein, so erhält man für die Schallgeschwindigkeit im Glaskörper:

$T = +20\ ^{o}C$: $u_{Glas} = 5500$ m/sec. für 1 und 0,5 mHz

$T = -98\ ^{o}C$: $u_{Glas} = 5480$ m/sec. für 1 und 0,5 mHz

Die Schallgeschwindigkeit bei den übrigen Temperaturen wurde durch lineare Interpolation gewonnen. Es ist zu bemerken, dass die oben angegebenen Schallgeschwindigkeitswerte sich auf den hier allein interessierenden Fall beziehen, dass das obere Glasende auf Zimmertemperatur gehalten und lediglich die untere Stirnseite einer Temperaturvariation unterworfen wird.

Füllt man nun die Messkammer mit Glyzerin, so lässt sich die Schallgeschwindigkeit der Versuchssubstanz wie folgt bestimmen:

Bei jeder Frequenz und jeder Temperatur wurde von dem Schirm des Oszillographen eine photographische Aufnahme gemacht. Die Abstände der einzelnen Echos wurden mit einem Komperator auf dem Negativ ausgemessen. Bezeichnet man den Abstand zweier nachfolgender Glasechos mit Δ , den des ersten Glyzerinechos vom ersten Glasecho bzw. den zweier benachbarter Glyzerinechos mit δ , so folgt:

$$u_{glyzerin} = \frac{s_{glyzerin}}{t_{glyzerin}}$$

$$t_{glyzerin} = \frac{\delta}{\Delta}\, t_{glas} = \frac{\delta}{\Delta} \cdot \frac{s_{glas}}{u_{glas}}$$

a) $$u_{glyz.} = \frac{s_{glyz.} \cdot u_{glas}}{s_{glas} \cdot (\delta/\Delta)}$$

$u_{Glyz.}$ = Schallgeschwindigkeit in Glyzerin,
u_{Glas} = Schallgeschwindigkeit in Glas
$S_{Glyz.}$ = Weglänge in Glyzerin = 2 . 1,112 cm
S_{Glas} = Weglänge in Glas = 2 . 12,85 cm

Die Länge der Messkammer wurde dadurch bestimmt, dass bei derselben Reflektoreinstellung in der Versuchsanlage die Messkammer ebenso wie die Vergleichsmesskammer mit der Äthylalkohol- Wasser- Mischung gefüllt wurde. In der Glg. a ist dann nur die Grösse $S_{Glyz.}$

unbekannt und kann infolgedessen sehr genau bestimmt werden.

Durch die Temperatutvariation ändert sich sowohl die Glaslänge wie auch die Länge der Messkammer. Da aber die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Glas und Messing in der Gegend von 10^{-5} pro Grad liegen, können diese Grössen als konstant betrachtet werden.

Bei der Auswertung der Aufnahmen erhält man nach der Glg. a) für die Schallgeschwindigkeit die in Bild 26 Seite 90 wiedergegebenen Kurven.

Laut Literatur wurden an Glyzerin folgende Schallgeschwindigkeiten gemessen:

Freyer, Hubbard, Andrews, (15)	bei 20 °C :	1923 m/sec.
Willard	bei 20 °C :	1996 m/sec.
Bhagavantam, Rao,	bei 20 °C :	1986 m/sec.
Willis,	bei 20 °C :	1936 m/sec.
Schulz,	bei 20 °C :	1950 m/sec.

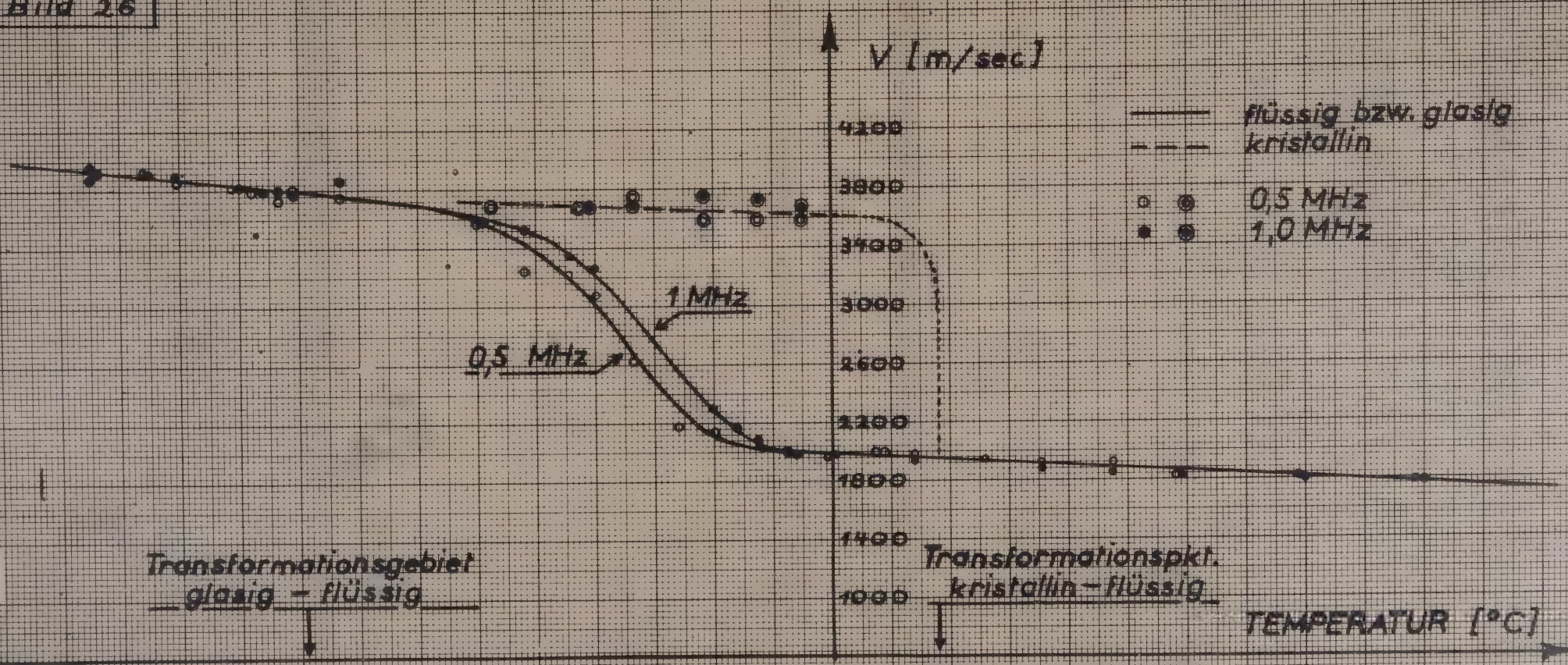
Glyzerin hat eine im Vergleich zu den anderen organischen Flüssigkeiten grosse Schallgeschwindigkeit und ist daher in Bezug auf die Schallgeschwindigkeit empfindlich gegen Verunreinigungen. Da Glyzerin stark hygroskopisch ist, ist es nur schwer völlig wasserfrei zu halten.

d. Visuelle Beobachtung der Kristallisation und der Glasbildung.

Dadurch, dass ein Verfahren angewandt wurde, bei dem der Quarz auf Zimmertemperatur lag, war es möglich, den Zustand des Glyzerins visuell zu beobachten, da man nach Wegnahme des Quarzes durch den Glaskörper hindurch ohne Sichtbehinderung in die Messkammer sehen konnte. Hierbei konnte festgestellt werden, dass sich bei -89 °C ein spröder, durchsichtiger Zustand einstellt und ab dieser Temperatur in der Substanz Risse und Sprünge auftreten, die je nach der Abkühlgeschwindigkeit so stark sein können, dass das Gly-

Die Schallgeschwindigkeit V von flüssigem, glasigem und kristallinem Glyzerin als Funktion von der Temperatur.

Bild 26



zerin unter vernehmlichem Knacken in eine grosse Menge kleiner, mehr oder weniger noch zusammenhängender, scharfkantiger Stücke zerfällt. In einem Fall, in dem durch Zufall bei langsamem Abkühlen diese Sprünge ausnahmslos nur in den Randgebieten der Messkammer verliefen und somit der zentral gelegene, noch vollkommen zusammenhängnede Teil beschallt werden konnte, wurden die in Bild 25 Seite 90 unterhalb von -89 °C eingetragenen Werte erhalten.

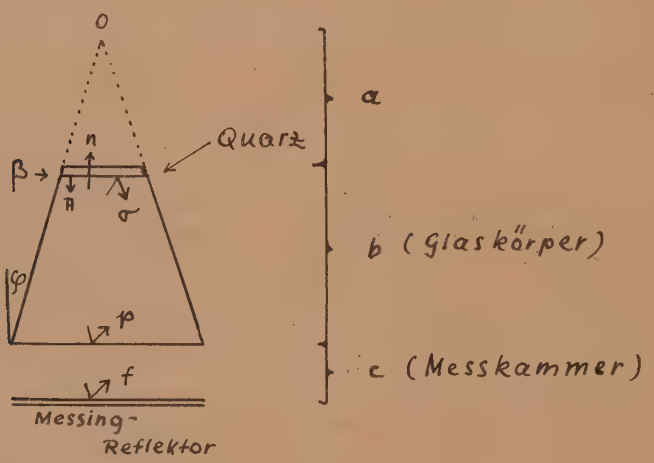
Um den kristallinen Zustand zu bekommen wurde die auf tiefer Temperatur befindliche Messkammer über zwei Tage hinweg sich selbst Überlassen, wobei sie sich zusammen mit der Kühlflüssigkeit auf etwa 0 °C erwärmte. Dabei lässt sich folgendes beobachten:

Bei etwa -45 °C werden in dem völlig klar durchsichtigen Glyzerin in Abständen von etwa 1 cm willkürlich über den Messraum verstreut kleine weisse Punkte sichtbar, die über Stunden hinweg nur ganz langsam grösser werden und im Laufe der Zeit bei ganz langsam steigender Temperatur Erbsengrösse annehmen. Diese weissen, undurchsichtigen, in erster Näherung glatten, runden Gebilde zeigen bei näherer Betrachtung sehr kleine, stumpfe Spitzen, die ihnen eine etwa igelartige Gestalt geben. Diese Teilchen wachsen weiter bis sie sich berühren. Teilweise fressen sie sich dann gegenseitig auf, so dass man keine Trennungslinie mehr sehen kann, teilweise hinterlassen sie noch lange eine schmale, durchsichtige Fehlstelle. Dieses kornartige Zusammenwachsen erschwert die Untersuchung mit Ultraschall sehr, weil die Schallwelle die Korngrenze ohne merklichen Intensitätsverlust durch Teilreflektion nicht durchlaufen kann, so dass meist nur ein Reflektorecho kräftig, das zweite dagegen schon fast nicht mehr sichtbar wird.

e. Die Ultraschallabsorption von Glyzerin:

Um zu sehen, inwieweit die erhaltenen Oszillographenaufnahmen zur Bewertung der Absorptionsverhältnisse herangezogen werden können, müssen wir einen Ultraschallimpuls in unserer Anlage noch einmal näher verfolgen.

Einem Quarz gegebener Abmessung ist eine bestimmte, dispergierende Strahlungscharakteristik zuzuordnen, d.h. die Strahlungsintensität wird auch bei Abwesenheit von Absorption mit wachsender Entfernung vom Quarz geringer. Der orthogonal zur Quarzfläche weglaufende Teil der Schallwelle verhält sich so wie eine vom Punkte O auslaufende Kugelwelle, aus der alles bis auf einen der Quarzfläche entsprechenden Teil ausgeblendet ist. Bei den verwandten Quarzen beträgt der Winkel φ je nach der Frequenz etwa 2 bis 16 Grad. Dem entspricht eine Entfernung Quarz - O von mehr als 30 cm. Die Intensität einer Kugelwelle verringert sich mit 1/r. In der folgenden Skizze bezeichnen wir die Entfernung O bis oberes Glasende mit a, die Glaslänge mit b und die Glyzerinstrecke mit c.



Die Formeln für die Schallreflektion in absorptionsfreien Substanzen besagen, dass es für die Schallabsorption gleichgültig ist, ob die Schallwelle vom Medium 1 nach dem Medium 2 oder umgekehrt läuft. Im Folgenden seien:

A = Intensität der Schallwelle kurz nach Verlassen des Quarzes,
σ = Reflektionskoeffizient an der Quarzseite β des Glaskörpers,
n = Teil der Energie der vom Glaskörper kommenden Schallwelle, die durch die Grenzfläche ß in den Quarz gelangt,
p = Reflektionskoeffizient am Glasboden,
f = Reflektionskoeffizient am Messingreflektor,

g = Absorptionskoeffizient des Glases,
k = Absorptionskoeffizient von Glyzerin.

Das erste Glasecho hat, wenn es bei ß zum Quarz zurückgelangt, die Intensität:

$$A_1 = A \cdot n \frac{a}{a+2b} \cdot p \cdot e^{-2gb}$$

Entsprechend beträgt die Intensität des zweiten Glasechos bei ß :

$$A_2 = A \cdot n \frac{a}{a+4b} p^2 \cdot \sigma \, e^{-4gb}$$

$$A_3 = A \cdot n \frac{a}{a+6b} p^3 \sigma^2 e^{-6gb}$$

Bei der ersten Reflektion am Glasboden geht eine Schallwelle der Intensität $\tilde{A}_1$ in den Messraum:

$$\tilde{A}_1 = (1-p) A \frac{a}{a+b} e^{-gb}$$

Nach Reflektion am Reflektor beträgt die Intensität der zurückkehrenden Welle beim Eintritt in den Glaskörper:

$$\overline{A_1} = (1-p) \cdot f \cdot \frac{a}{a+b+2c} A \, e^{-gb} \, e^{-2kc}$$

Hiervon geht der Teil (1-p) durch die Grenzfläche. Das erste Glyzerinecho hat demnach bei ß die Intensität:

$$A_I = (1-p)^2 \cdot f \cdot n \frac{a}{a+2b+2c} A \, e^{-2gb} \, e^{-2kc}$$

Entsprechend:

$$A_{II} = (1-p)^2 \cdot f^2 \cdot n \cdot p \cdot \frac{a}{a+2b+4c} A \, e^{-2gb} \, e^{-4kc}$$

$$A_{III} = (1-p)^2 \cdot f^3 \cdot n \cdot p^2 \frac{a}{a+2b+6c} A \, e^{-2gb} \, e^{-6kc}$$

Wir bilden nun die Intensitätsverhältnisse:

$$A_{II}/A_{I} \; ; \quad A_{III}/A_{II} \; ; \ldots$$

Man erhält:

$$\frac{A_{II}}{A_{I}} = \frac{a+2b+2c}{a+2b+4c} \cdot f \cdot p \cdot e^{-2cK} \approx f\,p\,e^{-2cK}$$

Aus dieser Gleichung sehen wir, dass die in der Darstellung 27 Seite 95 eingetragenen, aus den Oszillogrammaufnahmen entnommenen Verhältnisse A_{II}/A_{I} allein nichts über das Verhalten des Absorptionskoeffizienten k aussagen, da wir über die Abhängigkeit von p und f von der Temperatur keine Kenntnis haben.

Für zwei, die Schallwiderstände $\varrho_1 u_1$ und $\varrho_2 u_2$ (ϱ = Dichte, u = Schallgeschwindigkeit) besitzende absorptionsfreie Substanzen gilt, dass die Ultraschallwelle an der Grenzschicht 1- 2 entsprechend dem Reflektionskoeffizienten:

$$p = \frac{\varrho_1 u_1 - \varrho_2 u_2}{\varrho_1 u_1 + \varrho_2 u_2}$$

reflektiert wird. Für Bleiglas wurde die Dichte zu $\varrho_1 = 2{,}5$ gr/ccm bestimmt. Betrachtet man die Grenzfläche Glaskörper - Glyzerin und setzt die entsprechenden Werte in die obige Formel ein, so erhält man für den Reflektionskoeffizienten P die in Bild 29 a) Seite 98 eingetragene Temperaturabhängigkeit.

Experimentell lässt sich auf folgendem Wege eine Aussage über P gewinnen:

Wir bilden das Verhältnis aus dem ersten Glyzerinecho und dem ersten Glasecho:

$$\frac{A_I}{A_1} = \frac{a+2b}{a+2b+2c} \cdot f \cdot \frac{(1-p)^2}{p}\, e^{-2kc} \approx f \cdot \frac{(1-p)^2}{p}\, e^{-2kc}$$

(s.Bild 28 Seite 91)

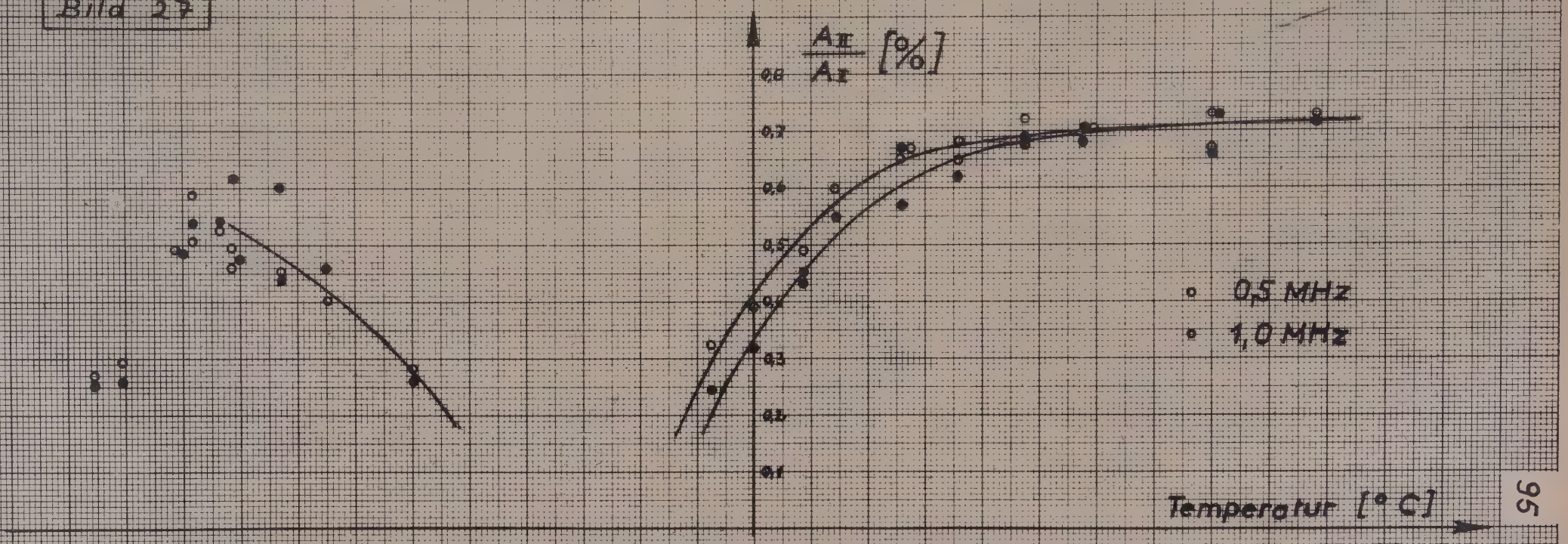
Ferner gilt:

$$\frac{A_{II}}{A_I} \approx f \cdot p \cdot e^{-2kc}$$

Aus diesen beiden Gleichungen lässt sich f eliminieren.

Verhältnis des 2. Glycerinechos zum 1. Glycerinecho in Abhängigkeit von der Temperatur.

Bild 27



Man erhält:

$$p = \frac{1}{\sqrt{\frac{A_I}{A_1} \cdot \frac{A_I}{A_{II}} + 1}}$$

Die so erhaltenen Werte sind in Bils 29 b) Seite 98 eingetragen.

Eine andere Möglichkeit , über die Reflektionsverhältnisse eine Aussage zu erhalten, besteht darin, dass man die Glasechos A_1 und A_2 ins Verhältnis setzt. Unter den üblichen Vernachlässigungen gilt dann:

$$\frac{A_2}{A_1} = \sigma \cdot p \cdot e^{-2gb} = p \cdot C$$

Da der Quarz auf Zimmertemperatur bleibt, bleibt σ von der Temperatur unabhängig. Ferner vermuten wir, dass der Absorptionskoeffizient von Glas g nur sehr wenig von der Temperatur abhängt, so dass C in Bezug auf die Temperatur annähernd eine Konstante sein wird. Die Kurven:

$$p = \frac{1}{C} \cdot \frac{A_2}{A_1}$$

sind in Bild 29 c) Seite 98 eingetragen. Man sieht, dass alle Kurven des Bildes 29 qualitativ übereinstimmen.

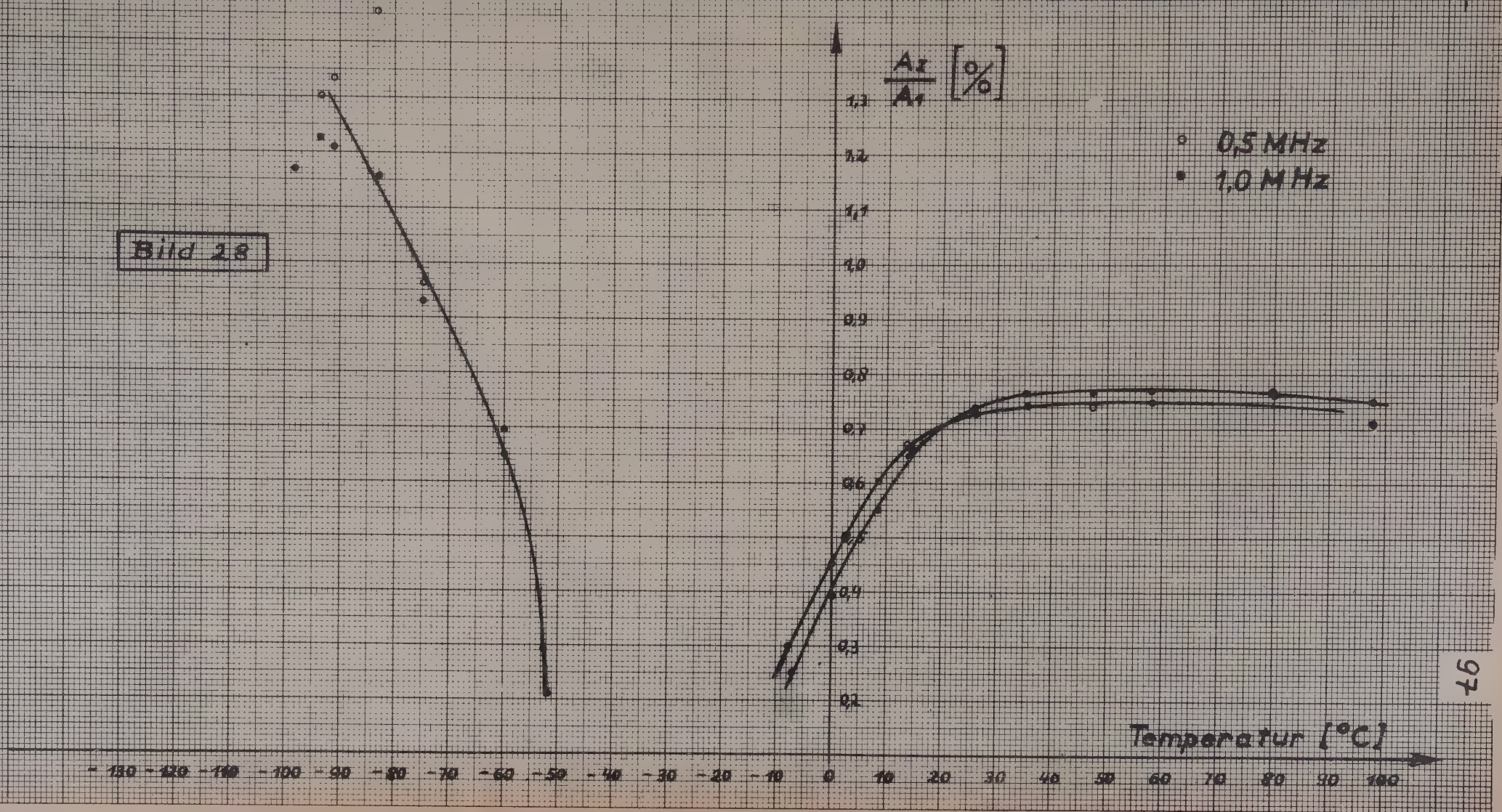
Für den Reflektionskoeffizient Glyzerin- Reflektor erhält man eine Temperaturabhängigkeit, die qualitativ der des Reflektionskoeffizienten an der Grenze Glas-Glyzerin entspricht.

Zusammenfassend können wir nun folgenden Schluss ziehen:

Die Kurve A_{II}/A_I Seite 95 konnte im Temperaturbereich von -10 °C bis -50 °C nicht mehr gemessen werden. Die Kurven für 0,5 und 1 mHz sind oberhalb von -15 °C um etwa -5 °C in horizontaler Richtung gegeneinander verschoben. Das entspricht zahlenmässig der bei den Schallgeschwindigkeitskurven im Dispersionsgebiet beobachteten Verschiebung. Das Minimum der Kurven liegt

Verhältnis des 1. Glycerinechos zum 1. Glasecho als Funktion von der Temperatur

Bild 28



Reflektionskoeffizient P für die Grenzfläche Glas – Glyzerin als Funktion v. d. Temperatur

$$P = \frac{\varrho_1 V_1 - \varrho_2 V_2}{\varrho_1 V_1 + \varrho_2 V_2}$$

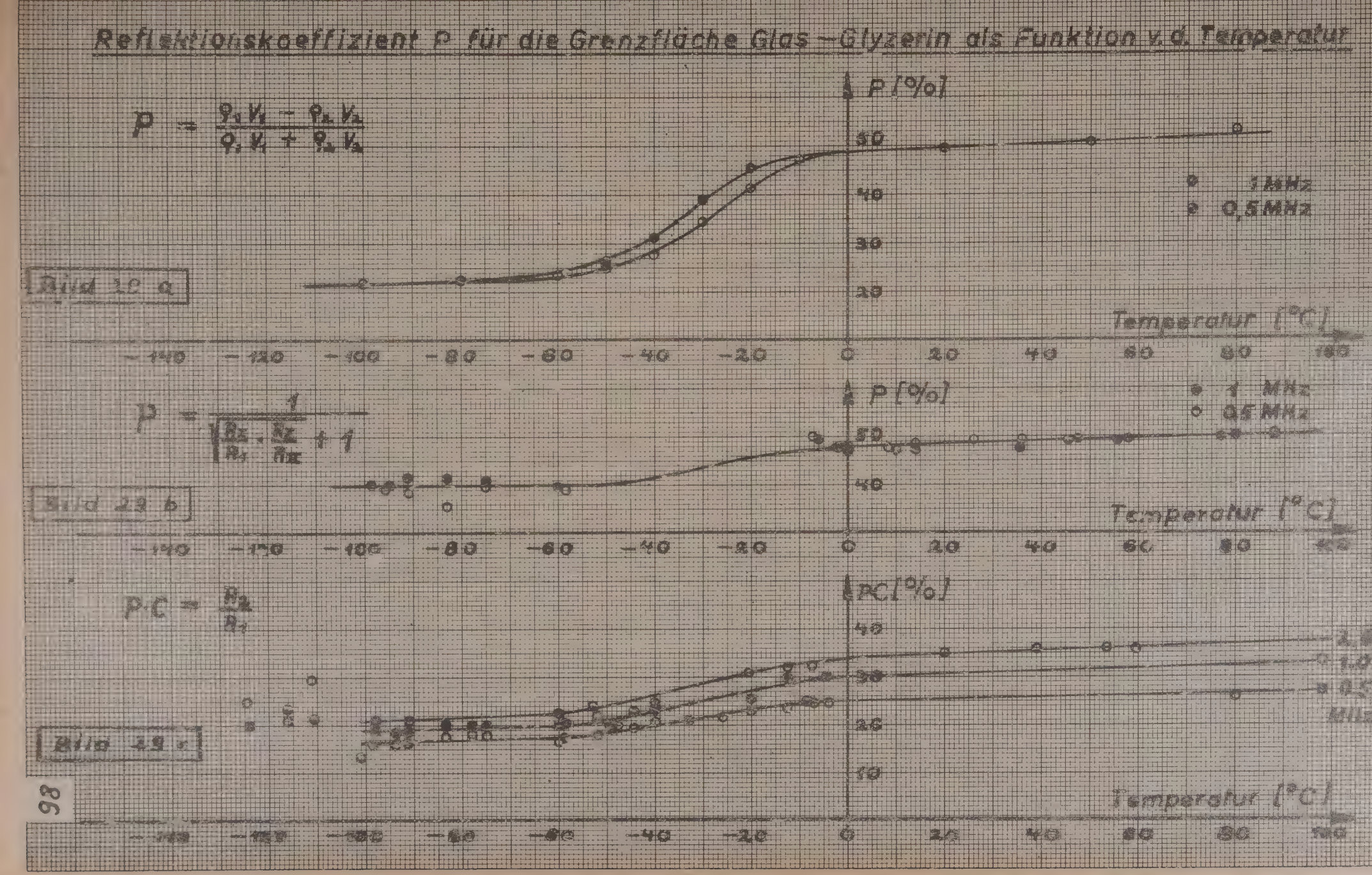


Bild 22 a

$$P = \frac{1}{\sqrt{\frac{R_2}{R_1} \cdot \frac{R_2}{R_{12}}} + 1}$$

Bild 22 b

$$PC = \frac{R_2}{R_1}$$

Bild 22 c

bei etwa -30 bis - 35 °C je nach der Frequenz, d.h. etwa bei dem Wendepunkt der Schallgeschwindigkeitskurven. (f · p) fällt nach dem Vorhergesagten von -10 °C nach -50 °C stark ab. Das bedingt, dass der linke Schenkel der Kurve

$$y(T) = e^{-2kc}$$

im Vergleich zu der Darstellung A_{II}/A_I (s.S.95) höher zu liegen kommt. Das heisst aber, dass das in Bild 27 Seite 95 aufgezeichnete Minimum von A_{II}/A_I nicht nur durch die Reflektionsverhältnisse ein Maximum von k vortäuscht, sondern dass wir es für 1 mHz bei etwa -30 °C, für 0,5 mHz bei etwa -35 °C tatsächlich mit einem ausgesprochenen Maximum von k zu tun haben.

Führt man ausser mit der Messkammer der Länge c, die die Intensitätsverhältnisse

$$\bar{A}_{II}/\bar{A}_I = f \cdot p \cdot e^{-2kc}$$

liefert, auch eine Messreihe mit einer Anordnung, deren Messraum c_1 beträgt, durch, so erhält man für die dazu gehörenden Quotienten:

$$\dot{\bar{A}}_{II}/\dot{\bar{A}}_I = f \cdot p \cdot e^{-2kc_1}$$

Aus den beiden Gleichungen folgt:

$$k = \frac{2,3}{2(c_1-c)} \lg\left(\frac{\bar{A}_{II}}{\bar{A}_I} \cdot \frac{\dot{\bar{A}}_I}{\dot{\bar{A}}_{II}}\right)$$

Wir erhielten mit c = 1,112 cm und c_1 = 2,97 cm bei 0,5 mHz:

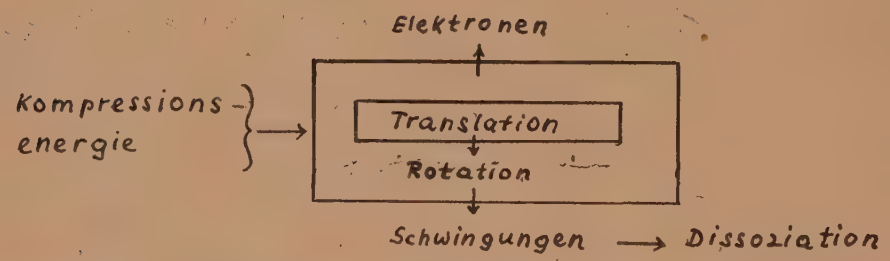
T °C	+34	+14	+8	-66	-75
k	0,002	0,011	0,065	0,133	0,045

nach Hunter

f. Über die Dispersion der Schallgeschwindigkeit und der adiabatischen Kompressibilität:

Die in Bild 26 Seite 90 ersichtlichen Dispersionserscheinungen der Schallgeschwindigkeit treten zusammen mit den im letzten Abschnitt besprochenen Absorptionsmaxima in einem Temperaturbereich auf, der etwa 10 °C tiefer liegt als jener, in dem sich bei gleichen Frequenzen anomale Dispersion bei den dielektrischen Messungen zeigte (Bild 6 Seite 27). Der horizontale Abstand der jeweils den Frequenzen 0,5 und 1 mHz entsprechenden Kurven ist etwa gleich und beträgt ungefähr 5 °C.

Da es sich sowohl hier wie auch bei den dielektrischen Messungen um Relaxationserscheinungen handelt, so können wir die Schalldispersion auf die gleiche Art behandeln wie wir dies anlässlich der anomalen Dispersion der Dielektrizizätskonstanten taten. Nach Kneser (27) kann man für den Ablauf der Energieverteilung auf die Freiheitsgrade folgendes Schema angeben:



Wenn auch die genaue Energieverteilung auf die einzelnen Freiheitsgrade unbekannt ist, so kann man doch aus dieser Skizze die Analogie in der Temperaturabhängigkeit der beiden Dispersionserscheinungen erkennen.

Wir nehmen der Einfachheit wegen an, dass sich bei den Schallvorgängen wiederum nur Gleichgewicht zwischen zwei Zuständen einstellen kann. Wir greifen auf die Gleichung 13 Seite 38 zurück (s. H. O. Kneser: 27):

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = -\frac{n_1}{\tau} - \frac{1}{\tau}\cdot\frac{N}{2}\frac{\partial}{\partial F}\left(\frac{W_1 - W_2}{KT}\right)F$$

Nach Einführung einer kleinen periodischen Störung

$$F = F_0 \exp.(i\omega t)$$

erhalten wir wie auf Seite 38 eine Gleichung der Form:

$$i\omega n_1 = -\frac{n_1}{\tau} + \frac{1}{\tau} A \cdot F$$

und hieraus durch Auflösen nach n_1:

40) $$n_1 = \frac{A(T)}{1 + i\omega\tau} F$$

Nun kann man jeder Kompressionswelle eine Temperaturwelle zuordnen und kann daher F als eine in der Temperatur T periosische Funktion ansehen. Wenn man unter C_i die "innere", durch die relaxierenden Freiheitsgrade bestimmte,- unter C_a die "äussere", auf den nichtrelaxierenden Freiheitsgraden beruhende Molwärme versteht, so kann man schreiben:

$$C_i = \frac{\partial W_i}{\partial T}$$

C_i und C_a sind dabei durch die Gleichung

$$C_v = C_a + C_i$$

miteinander verknüpft.
Die innere Energie:

$$W_i = \sum_l n_l W_l = (n_1 W_1 + n_2 W_2)$$

ist daher die gesamte, an dem Relaxationsprozess teilnehmende Energie, die sich auf die Zustände 1 uns 2 verteilt. Man kann also wegen $n_1 = -n_2$ schreiben:

41) $$C_i = \frac{\partial}{\partial T}(n_1 W_1 + n_2 W_2) = (W_1 - W_2)\frac{\partial}{\partial T} n_1$$

oder wegen Glg. 40): $$= \frac{(W_1 - W_2)\frac{\partial}{\partial T} A(T) \cdot F}{1 + i\omega\tau}$$

$$= \frac{C_i^o}{1 + i\omega\tau}$$

wobei C_i^o die bei der Frequenz null gemessene innere Molwärme ist. Nach unseren Voraussetzungen enthält C_a keine relaxierenden Anteile, es ist demnach $C_a = C_a^o$.

Die Schallgeschwindigkeit ist durch die Gleichungen:

42) $$u^* = \sqrt{\frac{1}{\beta_{ad} \cdot \rho}} = \sqrt{\frac{\kappa}{\beta_{is} \cdot \rho}}$$

gegeben.

β_{ad}, β_{is} = adiabatische bzw. isotherme Kompressibilität

κ = Verhältnis der spez. Wärmen: c_p/c_v

Diese Gleichungen gelten unter der Voraussetzung, dass die Schwingungsvorgänge adiabatisch verlaufen. Man nimmt also an, dass keine Wärmezu- bzw. Wärmeableitung durch Wärmeleitung stattfinden kann.

Wegen $C_v = C_a + C_i$ kann man mit $C_p - C_v = \Delta$ schreiben:

$$\frac{1}{(u^*)^2} = \rho \beta^*_{ad} = \rho \beta_{is} \kappa = \rho \beta_{is} \frac{C_a + \frac{C_i^\circ}{1+i\omega\tau}}{\Delta + C_a + \frac{C_i^\circ}{1+i\omega\tau}}$$

Für die Frequenz null erhält man:

$$\frac{1}{(u_o)^2} = \rho \beta^\circ_{ad}$$

Damit folgt:

$$\frac{1}{(u^*)^2} = \frac{1}{(u_o^2)} \left(1 - \frac{\varepsilon}{1 + \frac{1}{i\omega\tau'}}\right) = \rho \beta^\circ_{ad} \left(1 - \frac{\varepsilon}{1 + \frac{1}{i\omega\tau'}}\right)$$

Hierbei ist:

$$\tau' = \tau \frac{C_a + \Delta}{C_a + C_i + \Delta} \qquad \text{und} \qquad \varepsilon = \frac{\Delta \cdot C_i}{(C_a + C_i)(C_a + \Delta)} = \frac{u_\infty^2 - u_o^2}{u_\infty^2}$$

wenn u_o und u_∞ die Schallgeschwindigkeiten bei den Frequenzen null und unendlich sind.

Nach der Gleichung 21 Seite 44 ist die komplexe mit der reellen Geschwindigkeit durch die Beziehung

$$\frac{1}{u^*} = \frac{1}{u} - i \frac{\alpha}{\omega}$$

verknüpft, wenn wir jetzt statt v die Bezeichnung u einführen. Die Dispersionsgleichung für die Schallgeschwindigkeit nimmt dann die Form an:

$$\frac{1}{(u^x)^2} = \left(\frac{1}{u} - i\frac{\alpha}{\omega}\right)^2 = \frac{1}{(u_0)^2}\left(1 - \frac{\frac{u_\infty^2 - u_0^2}{u_\infty^2}}{1 + \frac{1}{i\omega\tau'}}\right)$$

oder, wenn wir im Folgenden unter β_{ad}^{o} die bei der Frequenz null, unter β_{ad}^{∞} die bei der Frequenz unendlich gemessene adiabatische Kompressibilität verstehen:

43) $$\frac{1}{(u^x)^2} = \rho\beta_{ad}^{*} = \rho\beta_{ad}^{o}\left(1 - \frac{\frac{u_\infty^2 - u_0^2}{u_\infty^2}}{1 + \frac{1}{i\omega\tau'}}\right)$$

H.O.Kneser hat gefunden, dass $(u_{\infty}^2 - u_0^2)/ u_{\infty}^2$ erfahrungsgemäss $\leq 0{,}1$ ist und hat für diesen Fall gezeigt, dass man für die Abhängigkeit $u^2 = f(\lg\omega)$ und $\alpha\lambda = f(\lg\omega)$ Dispersionskurven erhält, die denen der Form nach gleichen, die man für die Dielektrizitätskonstante bzw. die dielektrischen Verluste als Funktion von $\lg\omega$ erhält, und dass man eine den Cole-Cole Diagrammen (s.S. 58) analoge Darstellung erhält, wenn man in der komplexen Ebene $(\alpha\lambda)^2$ gegen u^2/u_0u_∞ aufträgt. Liegt keine Verschmierung der Relaxationszeit vor, so liegen in dieser Darstellungsweise die Messpunkte auf Halbkreisen.

Wir konnten bei unseren Ultraschallversuchen hoher Verluste bzw. experimenteller Schwierigkeiten wegen die Schallgeschwindigkeitskurven nur für 0,5 und 1 mHz über den gesamten uns interessierenden Temperaturbereich messen und nachweisen, dass die Schallgeschwindigkeit für 2,5 und 5 mHz unterhalb des Dispersionsgebietes, also unterhalb etwa -50 °C der für 0,5 und 1 mHz gültigen gleich ist. Ferner fanden wir Übereinstimmung für 2,5 mHz oberhalb etwa +20 °C innerhalb der für diese Frequenz gültigen Messgenauigkeit. Wir sind also nicht in der Lage, aus den bei Temperaturvariation erhaltenen Kurven ein die Freuenzabhängigkeit wiedergebendes Diagramm zu konstruieren. Genau wie wir dies bei den dielektrischen Messungen schilderten, so ist auch hier zur Analyse der Relaxationserscheinungen die Kenntnis der über Temperatur und Fre-

quenz aufgetragenen Schallgeschwindigkeitsfläche erforderlich, weil nach Glg. 41) C_i eine uns unbekannte Funktion von der Temperatur ist.

Aus dem Kurvenverlauf, der die Schallgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur wiedergibt (Bild 26 Seite 90) kann man aber dadurch, dass man die beiden geradlinigen Teile der Kurven bis zu den Wendestellen linear fortführt, den Schluss ziehen, dass dem Relaxationsbetrag etwa die Grösse:

$$\varepsilon = \frac{u_\infty^2 - u_o^2}{u_\infty^2} \approx \frac{12 - 4}{12} \approx 0{,}67 \approx 0{,}7$$

zukommt. Das ist für Glyzerin etwa das siebenfache des den Rechnungen von Kneser maximal zu Grunde liegenden Betrages $\varepsilon \leq 0{,}1$. Die von Kneser unter dieser Voraussetzung gemachten Vernachlässigungen bei der Auflösung der Gleichung 43 nach u^2 und α sind daher nicht mehr zulässig. Ohne Vernachlässigungen erhält man für u^2 und α unübersichtliche Ausdrücke.

Wir können dieser Schwierigkeit aus dem Wege gehen, wenn wir im Folgenden nicht mehr die Schallgeschwindigkeit, sondern die adiabatische Kompressibilität als die primäre Grösse betrachten. Wir wollen daher das Verhalten der adiabatischen Kompressibilität näher untersuchen:

Aus Glg. 43) folgt:

$$\begin{aligned}
\beta_{ad}^{*} &= \beta_{ad}^{\circ}\left(1 - \frac{\varepsilon}{1 + \frac{1}{i\omega\tau'}}\right) \\
&= \beta_{ad}^{\circ} \cdot \frac{1 + i\omega\tau'(1-\varepsilon)}{1 + i\omega\tau'} \\
&= \beta_{ad}^{\circ} \; \frac{1 - i\omega\tau' + i\omega\tau'(1-\varepsilon) + (\omega\tau')^2(1-\varepsilon)}{1 + (\omega\tau')^2} \\
&= \beta_{ad}^{\circ} \left(\frac{1 + (\omega\tau')^2(1-\varepsilon)}{1 + (\omega\tau')^2} - i\,\frac{\omega\tau'\varepsilon}{1 + i\omega\tau'}\right)
\end{aligned}$$

Wir finden, wenn wir analog zur komplexen Dielektrizitätskontanten (s.S.39) schreiben:

$$\beta_{ad}^{*} = \beta_{ad}' - i\beta_{ad}''$$

wobei β' die reelle Kompressibilität und β'' ein Mass

für die bei der Kompression auftretenden Verluste ist.

$$\beta''_{ad} = \beta^{\circ}_{ad} \cdot \varepsilon \frac{\omega\tau'}{1+(\omega\tau')^2}$$

Wir sehen, dass wir für β''_{ad} eine glockenförmige Kurve erhalten, die der für die dielektrischen Verluste erhaltenen (Glg.19 S.39) :

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_o - \varepsilon_\infty) \frac{\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2}$$

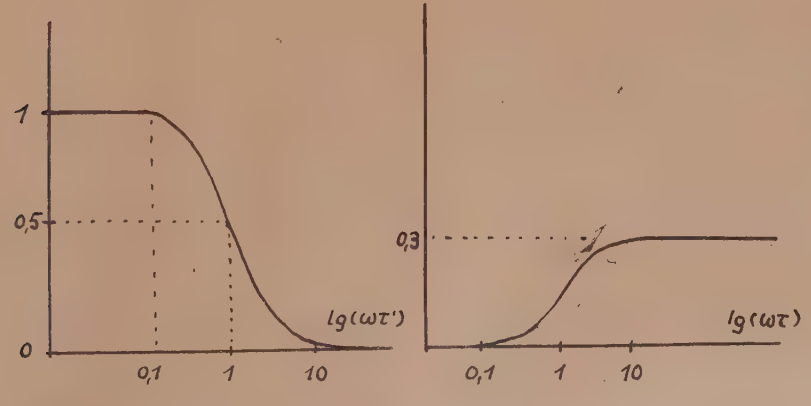
entspricht. Für β'_{ad} dagegen bekommen wir eine Summe, deren erster Teil die gleiche Form hat wie der Ausdruck für die reelle Dk (Glg. 18 S. 39):

$$\varepsilon' - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_o - \varepsilon_\infty}{1+(\omega\tau)^2}$$

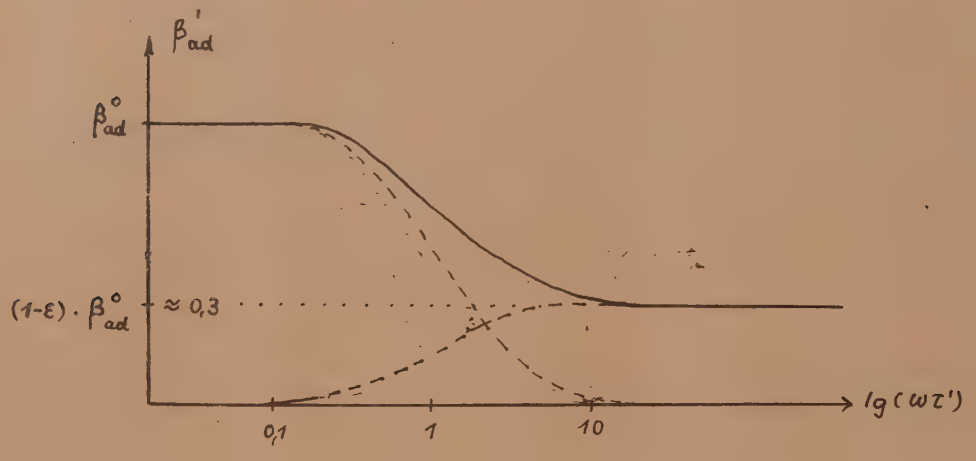
$$\beta'_{ad} = \beta^{\circ}_{ad} \left(\frac{1}{1+(\omega\tau')^2} + \frac{(1-\varepsilon)(\omega\tau')^2}{1+(\omega\tau')^2} \right)$$

Die Summanden haben folgende Werte:

für:			
$\omega\tau'$	$= 0$	1	0
	$= 0{,}1$	~ 1	~ 0
	$= 1$	$0{,}5$	$\frac{1-\varepsilon}{2} \approx 0{,}15$
	$= 10$	$\sim 0{,}01$	$\sim(1-\varepsilon) \approx 0{,}3$
	$= \infty$	0	$1-\varepsilon \approx 0{,}3$



Durch Überlagerung beider Kurven erhält man für β'_{ad} folgende Darstellung:



Wir erhalten also für die Kompressibilität Kurvenverläufe, die im Frequenz- und Temperaturdiagramm den für die reelle Dk erhaltenen gleichen, während der Elastizitätsmodul entsprechend einen umgekehrten Verlauf haben wird.

Wie man der obigen Skizze entnehmen kann, strebt β'_{ad} für Frequenzen $\omega<\tau$ asymptotisch dem statisch gemessenen Wert der Kompressibilität zu, während für Frequenzen $\omega>\tau$ gilt:

$$\beta^{\infty}_{ad} = (1-\varepsilon)\,\beta^{\circ}_{ad}$$
$$\approx 0{,}3\,\beta^{\circ}_{ad} \quad \text{für Glyzerin}$$

Wir haben nun β'_{ad} aus der Gleichung für die Schallgeschwindigkeit:

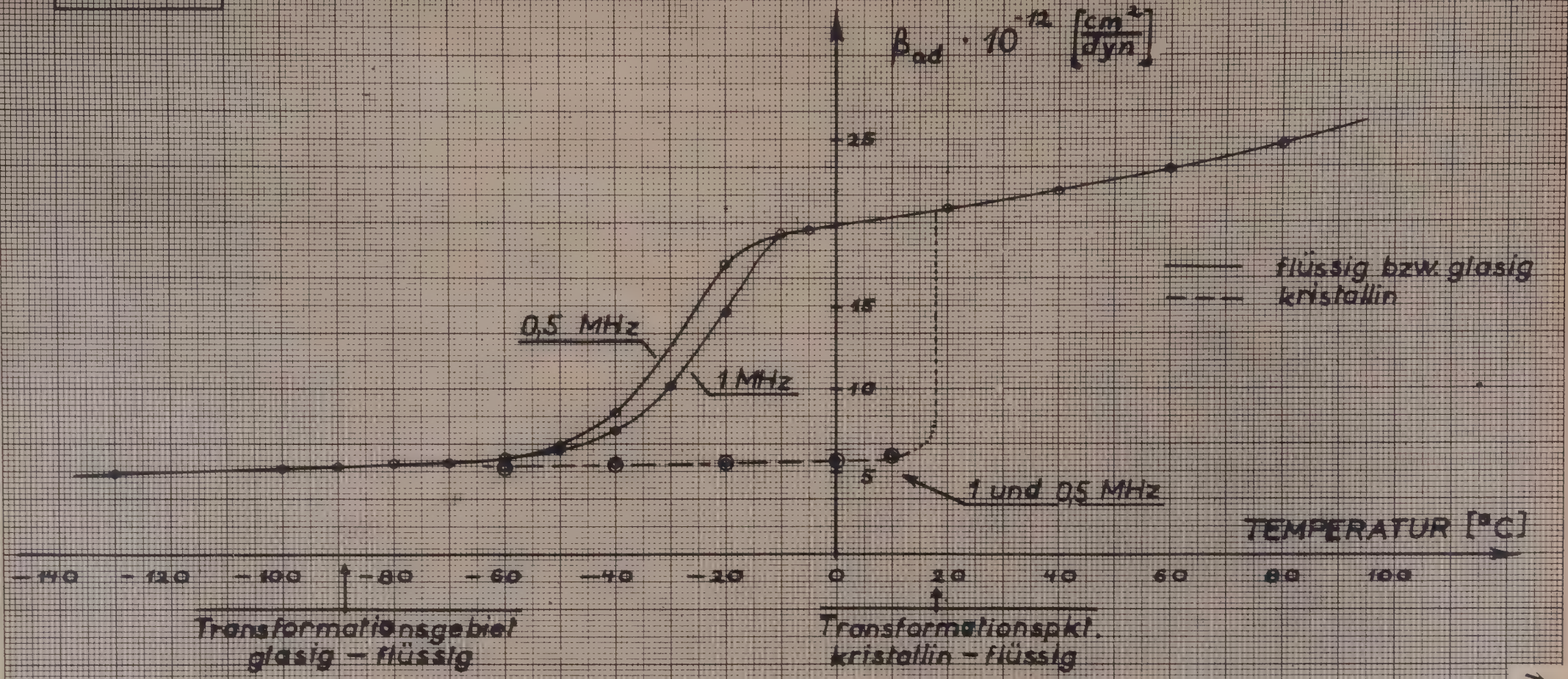
$$u = \sqrt{\frac{1}{\beta_{ad}\cdot\rho}}$$

ausgerechnet und die Werte in Abhängigkeit von der Temperatur in die Darstellung 30 Seite 107 eingetragen. Die Schallgeschwindigkeit und die Dichte wurden den Darstellungen 26 und 2 Seite 90 und 17 entnommen.

E.B.Freyer und J.C.Hubbard (15) erhielten zusammen mit D.H.Andrews nach der Schallinterferometermethode für:

Die adiabatische Kompressibilität β_{ad} von flüssigem, glasigem und kristallinem Glyzerin als Funktion von der Temperatur.

Bild 30



$$10\ ^{o}C \quad \beta'_{ad} = 21{,}6 \cdot 10^{-12}\ cm^2/dyn$$
$$50\ ^{o}C \quad \beta'_{ad} = 23{,}7 \cdot 10^{-12}\ cm^2/dyn$$

Aus unserer Darstellung (s.S.107) ist zu entnehmen für:

$$10\ ^{o}C \quad \beta'_{ad} = 20{,}4 \cdot 10^{-12}\ cm^2/dyn$$
$$50\ ^{o}C \quad \beta'_{ad} = 22{,}6 \cdot 10^{-12}\ cm^2/dyn$$

Wie man sieht, entspricht der experimentell ermittelte Kurvenverlauf von β'_{ad} (s.S.107) qualitativ dem an Hand der Skizze Seite 106 theoretisch vorausgesagten. Man muss sich dabei zum Vergleich die die Temperaturdispersion der adiabatischen Kompressibilität wiedergebende Darstellung Seite 107 in eine die Frequenzdispersion wiedergebende umgezeichnet denken. Für null Grad kann man dann die für die Frequenz null geltende adiabatische Kompressibilität β^{o}_{ad} zu etwa 20.10^{-12} cm^2/dyn ablesen. Die für sehr hohe Frequenzen gültige Kompressibilität erhält man dann in roher Näherung unter der Voraussetzung, dass C_i und C_a als temperaturunabhängig betrachtet werden können, wenn man in Bild 30 Seite 107 den für tiefe Temperaturen gültigen geradlinigen Kurventeil bis null Grad linear extrapoliert. Man erhält dann $\beta^{\infty}_{ad} = 6 \cdot 10^{-12}\ cm^2/dyn$. Man kann also annehmen, dass in einer experimentell gewonnenen, der Skizze Seite 106 entsprechenden Darstellung die adiabatische Kompressibilität β'_{ad} als Funktion von der Frequenz von β^{o}_{ad} auf

$$\begin{aligned} \beta^{\infty}_{ad} &= 6 \cdot 10^{-12}\ cm^2/dyn \\ &= (\ 6/20\ )\ \beta^{o}_{ad} \\ &\approx 0{,}3\ \beta^{o}_{ad} \end{aligned}$$

fällt, wenn man von tiefen zu hohen Frequenzen übergeht.

Nach der Skizze auf Seite 106 erhielten wir unter Berücksichtigung nur zweier Energiezustände W_1 und W_2, zwischen denen sich Gleichgewicht einstellen kann, theoretisch:

$$\beta^{\infty}_{ad} = (\ 1 - \varepsilon\ )\ \beta^{o}_{ad} \approx 0{,}3\ \beta^{o}_{ad}$$

Das ist gerade der oben abgeschätzte Wert.

Aus unseren Messungen können wir für Temperaturen oberhalb des Dispersionsgebietes die isotherme Kompressibilität berechnenen, wenn wir Bezug auf die thermodynamisch ableitbare Beziehung (24, 35):

$$c_p - c_v = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p : \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

nehmen. c_p und c_v = spez. Wärme bei konstantem Druck bzw. konstantem Volumen
T = Temperatur in ^oK

Setzt man in diese Gleichung den thermischen Ausdehnungskoeffizienten (Bild 3 S.19) :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

und die isotherme Kompressibilität:

$$\beta_{is} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

ein, so erhält man für die Differenz der spezifischen Wärmen:

45) $$c_p - c_v = \frac{T \alpha^2}{\beta_{is} \cdot \varrho}$$

Setzt man c_v aus der Gleichung $u^2 = \frac{c_p}{c_v \cdot \beta_{is} \varrho}$ in die Glg. 45) ein und löst nach β_{is} auf, so erhält man:

$$\beta_{is} - \beta_{ad} = \frac{T \alpha^2}{\varrho c_p} \quad \text{mit} \quad \beta_{ad} = \frac{1}{\varrho u^2}$$

Division beider Seiten durch β_{ad} liefert das Verhältnis c_p/c_v :

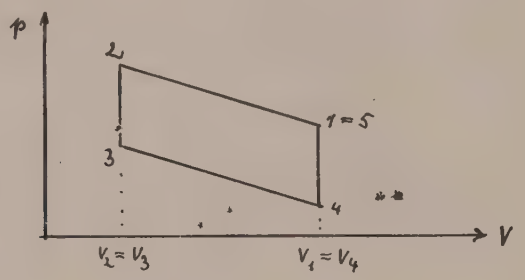
$$\kappa = \frac{c_p}{c_v} = 1 + \frac{T \alpha^2 u^2}{\varrho c_p}$$

Die so erhaltenen Werte sind in die folgende Tabelle 4 eingetragen:

Tabelle 4

Temp. ^oC	$(\beta_{is} - \beta_{ad})$ (cm^2/dyn)	c_p/c_v	c_p	α (Grad^{-1})
60	$2{,}66 \cdot 10^{-12}$	1,11	0,63	$5{,}1 \cdot 10^{-4}$
40	2,39 "	1,109	0,597	4,9 "
20	2,15 "	1,103	0,546	4,7 "
-20	2,01 "	1,106	0,517	4,7 "

Ähnlich wie bei der Behandlung der dielektrischen Relaxationserscheinungen kann man auch hier ein anschauliches Bild von den Kompressionsvorgängen im Dispersionsgebiet erhalten, wenn man statt der inneren Feldstärke F gegen die Polarisation hier den Druck p gegen das Volumen V aufträgt (Kneser). Einem plötzlichen An- und Abschalten des Feldes E entspricht dann die plötzliche Vergrösserung bzw. Verminderung der Druckes p. Man gelangt zu einem p-V- Diagramm, das dem auf Seite 41/42 wiedergegebenen entspricht (27):



Bei einer plötzlichen Druckvermehrung gelangt man von 1 nach 2. Die Kompressionsenergie geht dann allmählich von den translatorischen auf die anderen Freiheitsgrade über, der Druck vermindert sich bei festgehaltenem Volumen langsam auf p_3. Bei einer kurzzeitigen Dilatation 3-4 tritt umgekehrt nach und nach eine Druckvermehrung $p_4 - p_5$ ein. Wie man sieht, liegen die Messpunkte für Frequenzen, die gross gegenüber der reziproken Relaxationszeit sind, die Substanz also wie ein elastischer Körper reagiert, auf der Diagonalen 2-4, während sie für Frequenzen $\nu \ll \frac{1}{\tau}$, wo also nur Punkte thermodynamischen Gleichgewichtes durchlaufen werden, auf die Diagonale 1-3 zu liegen kommen. In allen anderen Fällen beschreibt der Messpunkt innerhalb des Vierecks 1-2-3-4- eine Ellipse, deren Fläche ein Mass für die absorbierte Energie ist.

g. Schallgeschwindigkeit und Molekülstruktur:

Verlassen wir das Dispersionsgebiet der Schallgeschwindigkeit und wenden wir uns einem Temperaturbereich zu, in dem die Relaxationsphänomäne keinen merklichen Einfluss mehr auf die schallgeschwindigkeit haben. Bei unseren Messfrequenzen sind das Temperaturen oberhalb -10 °C.

Wie die Darstellungen 26 und 2 Seite 70 und 90 zeigen, nehmen Schallgeschwindigkeit und Dichte mit zunehmender Temperatur ab. Nach Rao lässt sich zwischen diesen beiden Grössen empirisch die Beziehung:

$$\sqrt[3]{u}\,\frac{M}{\varrho} = R$$

u = Schallgeschwindigkeit, ϱ = Dichte
M = Molekulargewicht.

aufstellen. R ist eine in vielen Fällen temperaturunabhängige Grösse. Man kann bei Gültigkeit der Beziehung R = const. die oft schwer zu bestimmende Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit durch Dichtemessungen ermitteln.

Für Glyzerin erhält man erhält man für die Rao'sche Zahl R bei

+ 80 °C	R = 917
- 5 °C	R = 909

Ähnlich wie man es für die Molrefraktion, die Molpolarisation und das Molekülvolumen gewohnt ist, fand Rao für seine Formel eine additive Gesetzmässigkeit:

$$\sqrt[3]{u}\,\frac{M}{\varrho} = R = \sum_{i=1}^{n} z_i c_i = A + BX$$

Die Grössen A und B sind für eine homologe Reihe Konstanten und X eine für die Substanz charakteristische, innerhalb der Reihe sich von Glied zu Glied ändernde Grösse wie z.B. die Molrefraktion oder das van der Waals'sche Covolumen.

Setzt man für X die Molrefraktion ein, so gilt nach Lagemann und Dunbar für die aliphatischen Kohlenwasserstoffe

$$A = 101{,}4 \qquad B = 41{,}89$$

Nach Seite 76 beträgt die Molpolarisation

$$P \approx 20$$

Man erhält somit für die Rao'sche Zahl

$$R \approx 931$$

Zum Schluss wollen wir noch kurz auf eine Verknüpfung der Schallgeschwindigkeit mit der Molekülstruktur und der Temperatur eingehen.

Durch Einsetzen des Druckes p aus der van der Waals'schen Gleichung:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

in die für die adiabatisch gemessene Schallgeschwindigkeit gültige Gleichung:

$$u^2 = \kappa \frac{dp}{d\varrho} \qquad \kappa = c_p/c_v$$

erhielt Schaaffs (50) :

$$u = \sqrt{\frac{\kappa RT}{M} \frac{1/3}{(1 - b/V)^2} - \frac{2}{1 - b/V}}$$

u = Schallgeschwindigkeit, b = Covolumen
R = Gaskonstante, T = abs. Temperatur
V = Molvolumen, M = Molekulargewicht

Wenn diese Gleichung für die Schallgeschwindigkeit auch meist keinen guten Wert liefert, so gibt sie uns doch qualitativ einen richtigen Zusammenhang der Schallgeschwindigkeit u mit den Grössen b, M und dem Molvolumen V, d.h. bei Kenntnis des Ausdehnungskoeffizienten auch mit der Temperatur. Durch Differentiation der obigen Gleichung erhält man (2):

$$du^2 = \begin{cases} + \frac{u^2}{\kappa} d\kappa \\ - \frac{u^2}{M} dM \\ + \frac{2}{V-b}\left(\frac{u^2}{V} + \frac{\kappa RT}{M}\frac{1}{V-b}\right) V\, db \\ - \frac{2}{V-b}\left(\frac{u^2}{V} + \frac{\kappa RT}{M}\cdot\frac{1}{V-b}\right) b\, dV \end{cases}$$

Hieraus ist ersichtlich, dass mit einer Temperaturzunahme (= Abnahme der Dichte = Vergrösserung des Molvolumens um dV) eine durch das Glied mit dV charakterisierte Abnahme der Schallgeschwindigkeit verbunden

ist und dass beispielsweise beim Übergang zu Stoffen mit grösseren Molekülen (positives db) und etwa gleichem Molekulargewicht (dM = 0) die Schallgeschwindigkeit zunimmt.

Die Tabelle 5 gibt die Dichte, die Schallgeschwindigkeit und die adiabatische Kompressibilität verschiedener Alkohole nach Schaaffs wieder. Die Werte für Glyzerin sind unseren Messungen entnommen.

Tabelle 5

Temperatur = 20 °C

Name	Formel	gr./ccm	u(m/sec)	β_{ad}(cgs) $\cdot 10^{-12}$
Methyl- Alkohol	CH_3OH	0,792	1123	100,1
Äthyl- "	C_2H_5OH	0,789	1180	91,1
n- Propyl- "	C_3H_7OH	0,804	1223	83,2
n- Butyl- "	C_4H_9OH	0,810	1268	76,9
n- Amyl- "	$C_5H_{11}OH$	0,816	1294	73,2
n- Hexyl- "	$C_6H_{13}OH$	0,820	1322	69,8
n- Heptyl- "	$C_7H_{15}OH$	0,823	1341	67,6
n- Octyl- "	$C_8H_{17}OH$	0,827	1358	65,7
n- Nonyl- "	$C_9H_{19}OH$	0,828	1391	62,5
n- Decyl- "	$C_{10}H_{21}OH$	0,829	1402	61,4
n- Dodecyl- "	$C_{12}H_{25}OH$	0,832	1432	58,6
Glyzerin	$C_3H_8(OH)_3$	1,26	1950	20,8

IX. Die Wärme- und Temperaturleitfähigkeit von glasigem, flüssigem und kristallinem Glyzerin in Abhängigkeit von der Temperatur, der spezifischen Wärme, der Dichte und der Schallgeschwindigkeit.

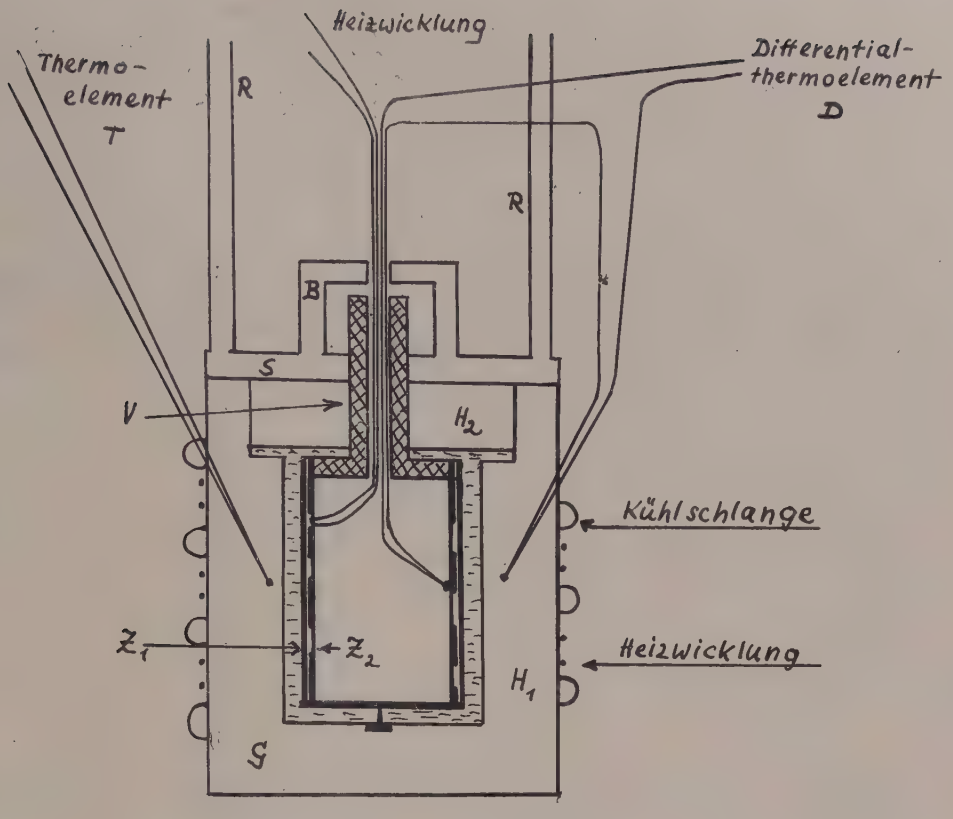
a. Messanordnung:

Mit der Erweiterung des Messbereiches nehmen bei Wärmeleitfähigkeitsmessungen die Messfehler in oft nicht mehr gut zu überblickender Weise zu und erschweren so die Absolutbestimmung ausserordentlich. Das Verhalten der Wärmeleitfähigkeit ist daher bei den meisten Stoffen quantitativ nur in der Nähe der Zimmertemperatur bekannt. Sowohl die experimentelle wie auch die theoretische Seite diese Problems bietet Schwierigkeiten.

Die Wärmeleitfähigkeitsmessungen wurden vorgenommen, um zu sehen, in welchem Masse die Schallgeschwindigkeit, die Dichte und die spezifische Wärme den Kurvenverlauf in den drei Zustandsformen, insbesondere in der Nähe der Transformationsgebiete, beeinflussen.

Da sich der Temperaturbereich bei unseren Messungen von etwa +40 °C bis -160 °C erstreckt, die Messubstanz selbt einen geringen Wärmeleitwert besitzt, musste eine Versuchsanordnung gewählt werden, in der die Temperatur leicht zu variieren und in relativ geringer Zeit ein Messpunkt zu erfassen war. Um auch den kristallinen Zustand erhalten zu können, musste dafür gesorgt werden, dass die Apparatur in einfacher Weise innerhalb etwa ein bis zwei Tagen von ungefähr -100 °C bis auf Zimmertemperatur erwärmt werden konnte und trotzdem der Verbrauch an flüssigem Sauerstoff gering blieb.

Die Messanordnung war folgende: Aus einer etwa 9 cm dicken Kupferstange waren die zylindrischen Teile H_1 und H_2 herausgedreht. In der Höhlung H_1 befand sich auf einem kleinen, etwa 3/10 mm hohen, in den Boden eingeschraubten Plexiglasnippel gelagert, ein dünnwandiger Kupferzylinder Z_1. Ein zweiter dünnwandiger Kupferzylinder Z_2 mit einem äusseren Durchmesser von etwa 3 cm, auf dessen Aussenseite wendelförmig eine Kerbe eingeschnitten war, wurde gleitend



in den äusseren Zylinder Z_1 eingeschoben. In die Kerbe des inneren Zylinders war eine 8/100 mm dicker, seideisoliereter Manganindraht von etwa 150 Ohm gewickelt. Das Zylindersystem wurde durch einen aus Plexiglas bestehenden Verschluss V abgeschlossen. Die Enden des Manganindrahtes und des Differentialthermoelementes D wurden durch das oben abgedichtete Plexiglasröhrchen des Verschlusses nach aussen geführt. Das Kupfergefäss G wurde durch einen etwa 1/2 cm dicken Kupferdeckel S, in dessen Mitte sich zur Lagerung des Plexiglasröhrchens ein Loch befand, verschlossen. Aussen auf das Kupfergefäss G war eine Kühlschlange, der tropfenweise flüssiger Sauerstoff zugeführt werden konnte, und eine Heizwicklung gewunden.

Vor dem Einfüllen des Glyzerins wurde die ganze Apparatur zur Verminderung der Viskosität der Untersuchungssubstanz auf etwa 60 °C erwärmt. Dann wurde das innere Zylindersystem Z_{12} entfernt, die Messflüssigkeit

in den Raum H_1 gegossen und dann der innere Teil wieder eingefügt. Auf diese Weise wurde eine Blasenbildung innerhalb der Flüssigkeit, die sich nun in einer Schichtdicke von etwa 3/10 mm zwischen den Wandungen der Gefässe G und Z befand, verhindert. Die Lagerung der Einzelteile war reproduzierbar. Die nach aussen geführten Drahtteile der Heizung und des Differentialthermoelementes wurden in einen dicken Kupferbügel B eingeklemmt, wodurch das Temperaturgefälle der im Innern der Apparatur befindlichen Drahtteile begrenzt wurde. Die gesamte Apparatur hing an zwei sehr dünnwandigen Neusilberröhrchen R in einem Dewargefäss. Die zwischen dem inneren und dem äusseren Teil bestehende Temperaturdifferenz wurde mit dem Differentialthermoelement D, die Temperatur selbst mittels eines Thermoelementes T gemessen.

b. Messverfahren:

Im Gleichgewichtsfalle herrscht in der ganzen Apparatur gleiche Temperatur. Legt man an die Manganinwicklung des Zylinders Z_2 eine Spannung U, so wird dem inneren Zylindersystem die Energie:

49) $$W_1 = 0{,}24\ I^2\ R$$

zugeführt. Dadurch entsteht zwischen der inneren und der äusseren Flüssigkeitsfläche ein Temperaturgefälle dT/dn (n = Normalenrichtung). Nach der Definitionsgleichung:

$$dQ = \lambda \cdot dF \frac{\partial T}{\partial n}\, dt$$

fliesst dann durch die Fläche dF die Energie dQ. Der Wärmefluss pro Zeiteinheit ist also:

50) $$W_2 = \int dW_2 = \lambda \int \frac{\partial T}{\partial n}\, dF$$

Im stationären Fall $W_1 = W_2$ stellt sich eine konstante Temperaturdifferenz ΔT ein, man erhält aus den Gleichungen 49 und 50 für kleine Temperaturdifferenzen:

$$\lambda = \frac{0{,}24\ J^2 R\, d}{\Delta T \cdot F}$$

Die zugeführte Wärmemenge war so klein gewählt, dass die Temperatur des Kupfergefässes G während der Ver-

suchszeit praktisch konstant blieb.

Aus dem anfangs erwähnten Grunde wurde die Messapparatur nur bei Zimmertemperatur geeicht. Bei Verwendung verschiedener Flüssigkeiten ist wegen des linearen Zusammenhanges zwischen λ und $1/\Delta T$ zu erwarten, dass in einem $\lambda - 1/\Delta T$ - Diagramm die Messpunkte auf einer Geraden liegen. Da die Messungen nur näherungsweise eine Gerade ergaben, wurde die Leitfähigkeit nicht nach der obigen Formel ausgerechnet, sondern mit Hilfe verschiedener Flüssigkeiten, deren Leitfähigkeitswerte sich über einen weiten Bereich verteilten, eine Eichkurve aufgenommen. Die Leitfähigkeitswerte für die Eichflüssigkeiten sind: D'Ans-Lax:"Taschenbuch für Chemiker und Physiker" entnommen.

Da die Thermospannung des Eisen- Konstantan-Thermoelementes nicht linear mit der Temperatur geht, musste für das ebenfalls aus Eisen und Konstantan bestehende Differentialthermoelement eine eigene Eichkurve ermittelt werden.

c. Diskussion der Messergebnisse:

Die Wärmeleitfähigkeit für flüssiges, glasiges und kristallines Glyzerin ist in Bild 31 Seite 118 eingetragen. Die für den kristallinen Zustand geltende Kurve ist nur bis -30 °C ausgezogen gezeichnet, weil der anschliessende Kurvenabfall wahrscheinlich auf das Zerspringen des Kristalls und teilweises Lösen von den Grenzflächen bedingt ist.

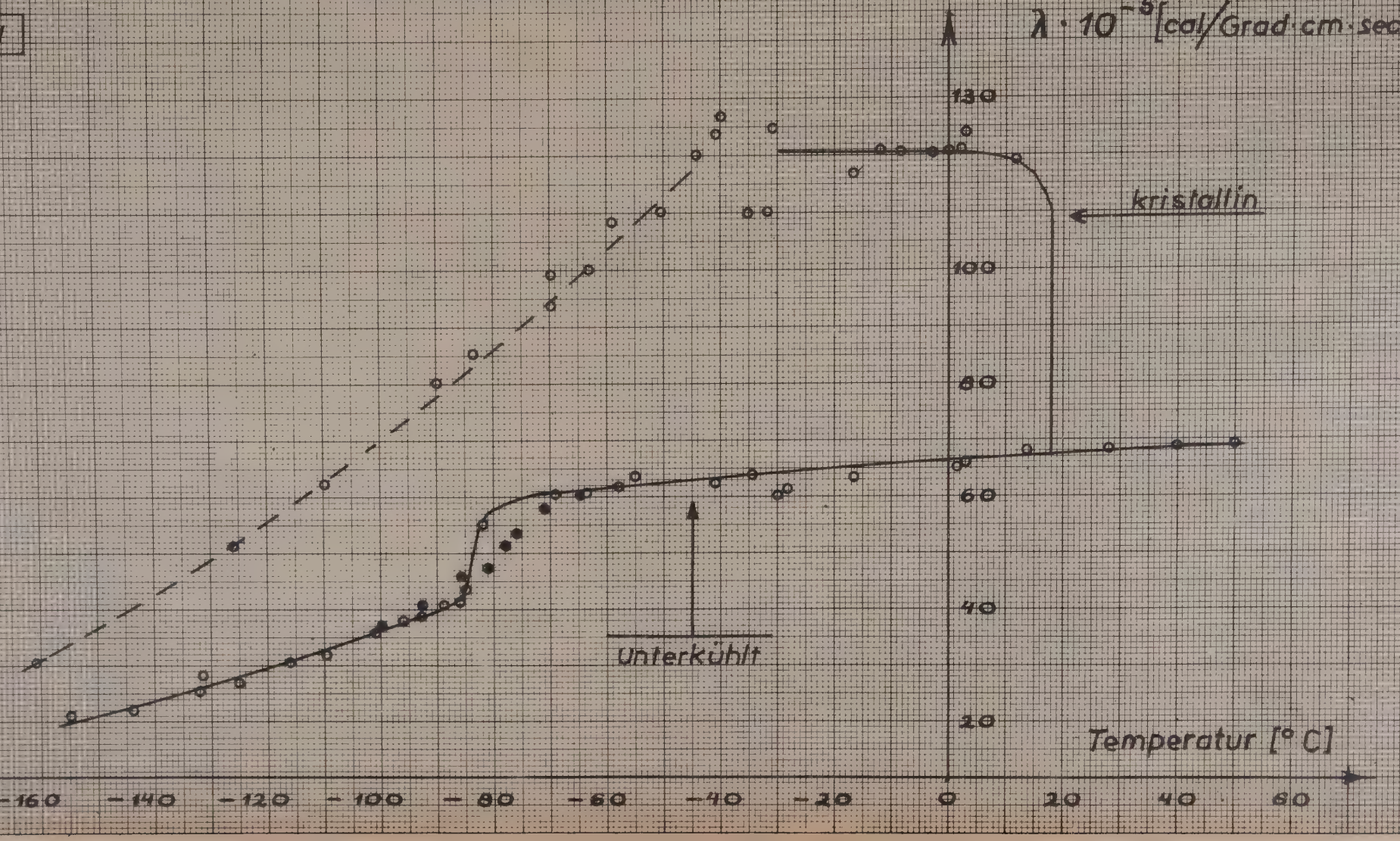
Qualitativ decken sich unsere Messungen mit anderweitig gemachten Erfahrungen, dass der Temperaturkoeffizient bei Flüssigkeiten stets gering ist, und die Wärmeleitfähigkeit etwa die Hälfte der des kristallinen Körpers beträgt.

Unseren Messungen (Bild 31 Seite 118) ist folgendes interessante thermische Verhalten des Glyzerins im Transformationsgebiet glasig-flüssig zu entnehmen:

Denkt man sich über den ganzen uns interssierenden Temperaturbereich Abkühlungsversuche ausgeführt, wobei die Versuchssubstanz bei jeder Messung von einem Bad der Temperatur T_1 schnell in ein solches mit einer um ΔT geringeren Temperatur T_2 gebracht werde, so wird sich die Temperaturdifferenz, um die die Probe wärmer als ihre Umgebung ist, nach einem Exponentialgesetz der Form:

Wärmeleitfähigkeit λ von flüssigem, glasigem und kristallinem Glyzerin als Funktion von der Temperatur.

Bild 31



$$\Delta T \sim e^{-\alpha t}$$

t = Zeit
T = Temperatur

abnehmen und die Temperatur der Messubstanz in gleichem Masse der Temperatur T_2 zustreben. Dieser Abkühlungsprozess erreicht im Transformationsintervall flüssig-glasig eine maximale Zeitdauer. Das ist auf folgende Art einzusehen:

Die temperaturabhängige Grösse α ist der Temperaturleitfähigkeit:

$$K = \frac{\lambda}{c\,\varrho}$$

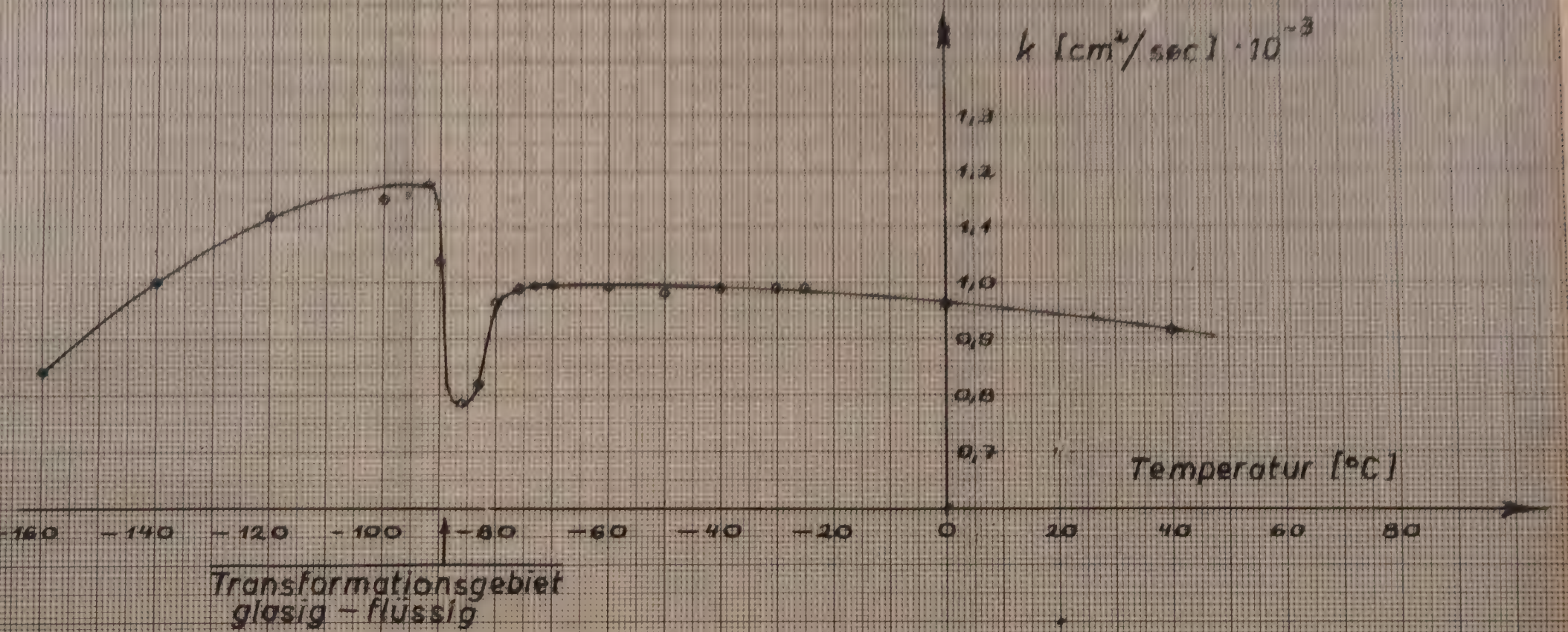
λ = Wärmeleitfähigkeit
c = spez. Wärme, ϱ = Dichte

umgekehrt proportional. Rechnet man mit Hilfe der Darstellungen für λ, c und ϱ auf den Seiten 17, 70 und 118 die Temperaturleitfähigkeit als Funktion von der Temperatur aus, so erhält man den in Bild 32 Seite 120 wiedergegeben Kurvenverlauf. Das Minimum von k gibt dabei den Erweichungspunkt des Glases wieder, während A etwa den Punkt angibt, an dem das Glas spröde wird.

Ein den Vorstellungen über den Mechanismus der Wärmeleitung entsprechendes Bild erhält man, wenn man sich aus der Untersuchungssubstanz eine fadenförmig hintereinander liegende Kette von Molekülen, von denen einige zu Wärmeschwingungen angeregt seien, herausgenommen denkt. Hängt die Hooke'sche Konstante nicht von der Entfernung benachbarter Teilchen ab, so ist die Frequenz der Teilchen volumenunabhängig. Die Teilchen führen harmonische Schwingungen aus. Es stellen sich stehende Sinuswellen ein. Durch den Abstand der Teilchen voneinander ist der Wellenlänge eine untere Grenze gesetzt. Die minimale Wellenlänge ist gleich dem Abstand zweier benachbarter Teilchen. In der Messubstanz treten hiernach innerhalb des möglichen Frequenzbereiches eine grosse Zahl stehender Wellen auf, die sich unter der obigen Voraussetzung der Gültigkeit eines linearen Kraftgesetzes linear superponieren. In diesem Falle werden Temperaturgefälle sofort mit dem Einstellen der stehenden Wellen entsprechend der Schallgeschwindigkeit u ausgeglichen. In Wirklich-

Das Temperaturleitvermögen k von flüssigem und glasigem Glyzerin als Funktion von der Temperatur

[Bild 12.]



keit führen aber die Moleküle unter der Einwirkung ihrer Nachbarn anharmonische Schwingungen aus, dergestalt, dass die Energieniveaus der anharmonischen Oszillatoren in erster Näherung durch eine Formel wie

$$E = h\nu_o (n - xn^2)$$

wiedergegeben werden. (x = Entfernung des Teilchens von der Ruhelage). Die einzelnen Wellenzüge superponieren sich nicht mehr linear, sie beeinflussen sich gegenseitig durch Energieaustausch. Der Welle kommt eine mittlere Weglänge l zu, innerhalb deren die Amplitude der Welle auf beispielsweise l/e gesunken ist. Dieser Effekt kommt einer Streuung der thermisch-elastischen Wellen an Gitterunregelmässigkeiten gleich. Der Energietransport ist unter der Voraussetzung, dass alle Freiheitsgrade des Moleküls daran beteiligt sind proportional der spezifischen Wärme. Nach Debye erhält man für die Wärmeleitfähigkeit

51) $$\lambda \sim const \cdot c_v \cdot \varrho \cdot u \cdot \ell$$

ϱ = Dichte, u = Schallgeschwindigkeit,
ℓ = Absorptionsweglänge, c_v = spez. Wärme

ℓ liegt in der Grössenordnung von 10^{-5} bis 10^{-7} cm.

Ähnliche Formeln ergeben sich nach Bridgman und Kardos (25, 48), während in die Leitfähigkeitsformel von Jäger noch die Viskosität mit eingeht.

Vielleicht ist es nützlich, sich in diesem Zusammenhang an die entsprechende , elementar ableitbare Formel für die Wärmeleitfähigkeit in Gasen zu erinnern:

$$\lambda = \tfrac{1}{3} \cdot c_v \varrho \cdot u \cdot \ell$$

wobei hier u die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle und l die freie Weglänge bedeutet.

Nach der Formel 51 wird man, wie die Darstellung 31 Seite 118 zeigt, richtig vermuten, dass die Wärmeleitfähigkeit für kristallines Glyzerin wegen der geringen Anzahl der die thermisch-elastischen Wellen streuenden Gitterfehlstellen und der dadurch bedingten grossen Absorptionsweglänge l grösser ist als für den flüssigen bzw. glasigen Zustand. Ferner kann man anneh-

men, dass sich die Weglänge l mit abnehmender Temperatur vergrössert, die Wärmeleitfähigkeit also zunimmt, weil die Anharmonizität wegen der Verminderung der Schwingungsweite der Moleküle abnimmt. Dass man für flüssiges Glyzerin trotz dieses Effektes ein Abnehmen der Wärmeleitfähigkeit bei Temperaturverminderung feststellt, könnte man dadurch erklären, dass man für die Grösse von l weniger den Kopplungsgrad der Normalschwingungen als vor allem die vielen Gitterfehlstellen verantwortlich macht.

Bei abnehmender Temperatur scheidet nach und nach der kurzwellige Teil des Schwingungsspektrums aus, der Kopplungsgrad wird geringer. Das hätte zunächst wie im kristallinen Fall eine Vergrösserung von l und damit ein Anwachsen der Wärmeleitfähigkeit λ mit abnehmender Temperatur zur Folge. Wenn man aber annimmt, dass die dem abgeschnittenen Teil des Frequenzspektrums entsprechenden Wellenlängen kleiner oder gleich den Dimensionen der Fehlstellen der Flüssigkeitsstruktur sind, so wird das Ausscheiden des kurzwelligen Frequenzspektrums nach aussen nicht besonders in Erscheinung treten, so dass der Kurvenverlauf für die Wärmeleitung mehr und mehr durch die übrigen in Gleichung 51 enthaltenen Grössen bestimmt wird. Dabei ist zu bemerken, dass man die Schallgeschwindigkeit nicht ohne weiteres dem Diagramm 26 Seite 90 entnehmen kann, da die hier auftetende Lage des Dispersionsgebietes eine Funktion von der Temperatur ist. Man muss sich vielmehr zuerst einen Überblick über die Grössenordnung der bei dem Wärmeleitungsprozess auftretenden Frequenzen verschaffen. Die schwingenden Teilchen werden mit einer der Kompressibilität des Stoffes entsprechenden Kraft in ihre Ruhelagen zurückgezogen. Die Frequenz der Schwingungen ergibt sich nach Riedel (48) zu:

52) $$\nu^2 = \frac{6 N \Delta}{4\pi^2 M \beta}$$

M = Molekulargewicht, Δ = mittlerer Molekülabstand,
N = Loschmidt'sche Zahl, β = Kompressibilität

wobei sich der mittlere Molekülabstand Δ nach der Formel:

$$\Delta^3 = \frac{V}{N} = \frac{M}{\rho N} \; ; \; \rho = \text{Dichte}$$

bestimmen lässt. Für $\beta \approx 10^{-11}$ cm^2/dyn, M = 92, ϱ = 1,26 und N = $6 \cdot 10^{23}$ findet man

$$\Delta \approx 2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

Ferner ergibt sich nach der Gleichung 52, dass die Schwingungsfrequenzen der Teilchen in der Gegend von 10^{12} Hz liegen, d.h. aber nach den Aussagen, die uns die Ultraschalldispersionskurven zusammen mit den Dispersionskurven für die Dielektrizitätskonstante liefern, dass oberhalb +70 °C mit einer Schalldispersion für die bei dem Wärmeleitungsprozess in Frage kommenden Frequenzen zu rechnen ist. Wir müssen also in der Nähe von Zimmertemperatur mit Schallgeschwindigkeiten rechnen, die etwa denen entsprechen, die man durch Verlängerung der für Temperaturen unterhalb des Dispersionsgebietes geltenden geradlinigen Teiles der in Bild 26 Seite 90 eingezeichneten Schallgeschwindigkeitskurven erhält.

Der von der Abkühlgeschwindigkeit abhängende Abfall des Wärmeleitfähigkeitswertes in der Nähe des Transformationsgebietes flüssig-glasig lässt sich nach den letzten Ausführungen auf die Verminderung der spezifischen Wärme (Bild 22 Seite 70) um etwa den Faktor zwei in dem gleichen Temperaturgebiet zurückführen. Unterhalb des Transformationsgebietes, ab etwa -100 °C, muss zusätzlich damit gerechnet werden, dass bei weiterer Temperaturverminderung im Glyzeringlas auftretende Sprünge eine etwas zu grosse Abnahme des Wärmeleitvermögens vortäuschen.

Der aus dem Bild 31 Seite 118 errechenbare Temperaturkoeffizient für flüssiges Glyzerin in der Nähe von Zimmertemperatur ist etwas grösser als beispielsweise Kaye und Higgins (26) an Hand von Präzisionsmessungen erhielten:

$$\alpha = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ pro } ^\circ C$$

während sich nach unseren Messungen bei der gleichen Temperatur etwa $\alpha = 7 \cdot 10^{-4}$ pro Grad ergibt.

Wir wollen in diesem Zusammenhang noch eine Kritik an einer Arbeit von A.Kardos (25) hinzufügen, in der für die Wärmeleitfähigkeit eine der Beziehung 51 analoge Gleichung

$$\lambda = \gamma \cdot c_p \cdot u \cdot \delta \qquad \gamma = \text{spez. Gewicht}$$

angegeben wird, wo für c_p die für konstanten Druck geltende spezifische Wärme zu setzen ist. Kardos erhält mit einem mittleren δ - Wert

$$\delta = 0{,}95\ 10^{-8}\ \text{cm}$$

für eine Menge von Flüssigkeiten; ausgenommen Glyzerin, gute Übereinstimmung.

Den Ausnahmefall Glyzerin versucht Kardos durch die relativ geringe Kompressibilität (s. Tabelle 5 Seite 113) zu erklären. Er nimmt an, dass die Moleküle infolge gegenseitiger Verkettung durch die Hydroxylgruppen im Mittel enger gelagert sind und daher einen kleineren δ -Wert besitzen. Kardos erhielt an Hand theoretischer Überlegungen für Glyzerin einen Wert

$$\delta = 0{,}482\ 10^{-8}\ \text{cm}$$

Wir erhalten, wenn wir nach unseren Kurven die Werte für das spezifische Gewicht γ, die spez. Wärme c_p, die Schallgeschwindigkeit u (Seite 17, 70, 90) und δ eintragen:

$$\lambda_{errechnet} = 6{,}74 \cdot 10^{-4}\ cal/Grad.$$

und nach den Messungen (Bild 31 Seite 118) :

$$\lambda_{experim.} = 6{,}8 \cdot 10^{-4}\ cal/Grad$$

Das ist eine sehr gute Übereinstimmung.

An Hand der Kurven für die Schalldispersion (Bild 26 Seite 90) kamen wir nun aber zu dem Schluss, dass für u nicht die in unserem Diagramm 26 enthaltenen Werte eingesetzt werden dürfen, sondern die durch lineare Extrapolation des bei tiefen Temperaturen gültigen geradlinigen Kurventeiles zu ermittelnden Schallgeschwindigkeiten genommen werden müssen, die den Frequenzen der Wärmeschwingungen entsprechen. Setzt man aber den so erhaltenen Wert für 20 °C zum Beispiel statt des aus Bild 26 Seite 90 direkt ablesbaren Wertes in die Gleichung für die Wärmeleitfähigkeit ein, so erhält man:

$$\lambda_{errechnet} \approx 2 \cdot \lambda_{experimentell}$$

Infolgedessen glauben wir Grund zu der Annahme zu haben, dass der Arbeit von Kardos insofern ein prinzipieller Fehler anhaftet, als er grundsätzlich die Schalldispersion ignorierte und die statisch ermittelte Kompressibilität und Schallgeschwindigkeit den für die Frequenzen der Wärmeschwingungen ($\nu \sim 10^{12}$ Hz) entsprechenden Grössen gleichsetzte.

X. Der spezifische Widerstand von flüssigem, glasigem und kristallinen Glyzerin in Abhängigkeit von der Temperatur.

a. Messmethode:

Der spezifische Widerstand variiert von Zimmer - temperatur bis -100 °C um 10 Zehnerpotenzen. Besondere Schwierigkei en bieten die Messungen in der Gegend des Transformationsgebietes flüssig- glasig, da der spezifische Widerstand dort bereits Werte von 10^{15} bis 10^{16} Ohm annimmt. Beim Abkühlen treten beim kristallinen und glasigen Glyzerin infolge der zu den Wandungen verschiedenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten innere Spannungen auf, die zur Rissbildung führen können. Um ein frühzeitiges Zerspringen der Substanz und ein Ablösen von den Elektroden zu vermeiden, wurde wie bei früheren Messungen der Temperaturbereich in etwa 20 Stunden durchlaufen. Im glasigen Zustand konnten Messungen unterhalb etwa -112 °C, im kristallinen Zustand etwa unterhalb -98 °C nicht mehr durchgeführt werden, da bei tieferen Temperaturen der Widerstand der Untersuchungssubstanz den der verwandten Isolierstoffe überstieg.

Als Messgefäss diente der bei den dielektrischen Messungen verwandte Zylinderkondensator (S. 21). Zur Verknüpfung zwischen dem Wert der Leerkapazität C_o, dem spezifischen Widerstand der Untersuchungssubstanz ϱ und dem am Flüssigkeitskondensator gemessenen Widerstand R_x lässt sich elementar folgende Gleichung ableiten:

$$\varrho = R_x \cdot C_o \cdot 0{,}9 \cdot 4\pi \qquad (C_o \text{ in pf})$$

Der Elektrodenabstand betrug ~ 2 mm. Mit $C_o = 25{,}7$ pf folgt:

$$\varrho = 290\ R_x$$

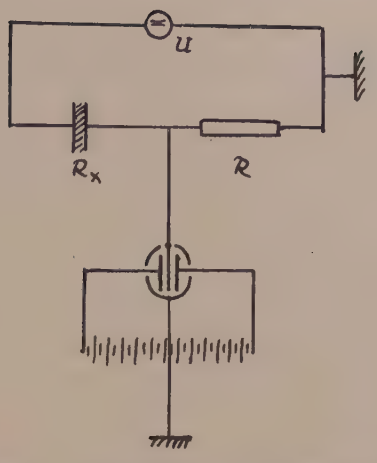
Die Messanordnung war folgende:

Der Flüssigkeitskondensator mit dem Widerstand R_x lag in Reihe zu einem bekannten, von 10^2 bis $6{,}7\ 10^{10}$ Ohm veränderlichen Widerstand R. Eine im Bereich von null bis 840 Volt stabilisierte Gleichspannung lag an R und R_x (s. Skizze S. 127). Der Span-

nungsabfall U_R am Widerstand R wurde mit einem Fadenelektrometer gemessen. Der Widerstand R_x lässt sich dann nach der Gleichung:

$$R_x = U\ (R/U_R) - R$$

errechnen. Um eine gute Spannungsablesung am Elektrometer zu erhalten, müssen die Widerstände R_x und R etwa einander gleich sein. Da aber bei Widerständen von 10^{10} Ohm praktisch kein Strom mehr fliesst, ist das Elektrometer gegen kapazitive Beeinflussung sehr empfindlich. Da der Widerstand R wegen des schnellen Anwachsens von R_x mit abnehmender Temperatur laufend geändert werden muss, kann der Widerstand R nicht hinreichend abgeschirmt werden. Infolgedessen wurde er einseitig geerdet. Beide Elektroden des Flüssigkeitskondensators, der wie bei den dielektrischen Messungen in einem Dewargefäss hing und durch tropfenweise Zufuhr von flüssigem Sauerstoff gekühlt wurde, hatten also gegen Erde Spannung. Es musste daher auf eine besonders saubere Isolierung der gesamten Anlage gegen Erde geachtet werden. Sie betrug etwa 10^{14} Ohm.



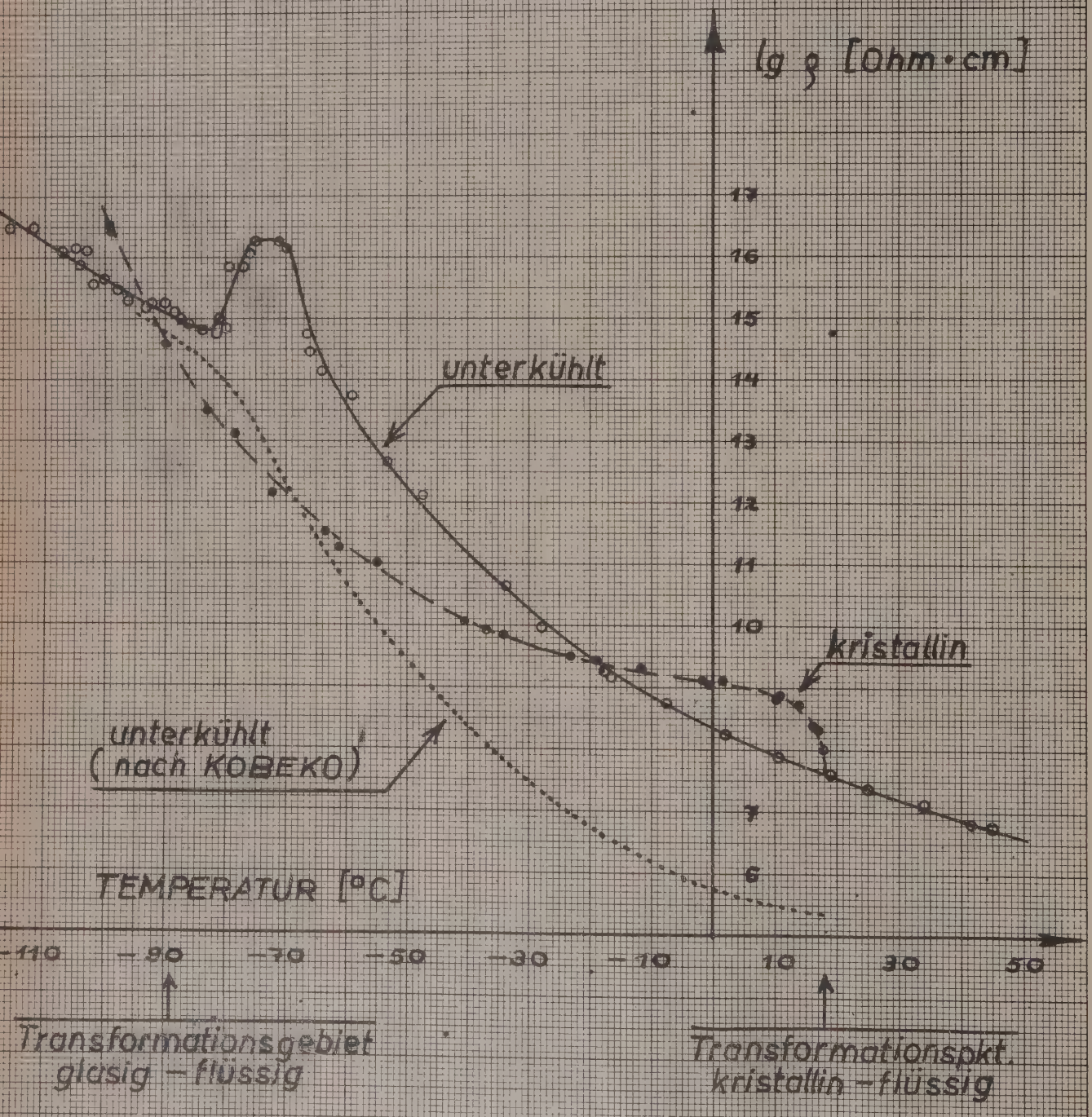
Der Flüssigkeitskondensator wurde gegen den Raum abgeschirmt, die Verbindung zum Sauerstoffbehälter und die des Thermoelementes zum Kompensator vor jeder Messung unterbrochen.

b. Diskussion der Messergebnisse:

Beim Studium der in Bild 33 Seite 128 eingetragenen, den spezifischen Widerstand wiedergebenden Kurven überrascht zunächst das relative Maximum des unterkühlten Glyzerins bei -72 °C, ferner, dass die Werte für kristallines Glyzerin bei tiefen Temperaturen unterhalb den für den unterkühlten Zustand geltenden Werten liegen. Nach den Ausführungen in den vorigen Abschnitten über Aktivierungsenergie und Platzwechsel ist zu erwarten, dass der spezifische Widerstand für kristallines Glyzerin im Vergleich zum flüssigen grösser ist. In die Darstellung 33 Seite 128 ist eine für

Der spezifische Widerstand ϱ von flüssigem, glasigem und kristallinem Glyzerin als Funktion von der Temperatur.

Bild 33



unterkühltes Glyzerin geltende, von Kobeko und Mitarbeitern (29, 30) erhaltene Kurve punktiert eingezeichnet.

Das relative Maximum unserer Kurve fällt mit dem Maximum der die statische Dk als Funktion von der Temperatur darstellenden Kurve zusammen (s.S.27), während das relative Minimum an der Stelle des Anstieges der Dk im Transformationsgebiet liegt. Das lässt den Schluss zu, dass die unter dem Einfluss des elektrischen Feldes oberhalb des relativen Minimums stattfindende Feldorientierung Anlass zu einer Vergrösserung des spezifischen Widerstandes gibt. Wir wollen annehmen, dass das Wandern der Ionen durch das orientierte Dipolfeld infolge erhöhter Komplexbildung und starker elektrischer Dipolfelder erschwert wird. Diese Vermutung wird durch den Umstand, dass trotz höherer Viskosität des kristallinen Glyzerins der spezifische Widerstand geringer ist, gestärkt, da in diesem Fall die rotatorischen Freiheitsgrade eingefroren sind, und die Ionen daher kein gerichtetes Dipolfeld zu durchqueren brauchen. Bei tiefen Temperaturen kann man annehmen, dass sich der Kristall wegen der relativ weiten Entfernung vom Erstarrungspunkt trotz vorsichtiger Abkühlung stellenweise von den Elektroden gelöst hat.

Wie schon erwähnt, widersprechen unsere Messungen denen von Kobeko, Kuvshinski und Shishkin (29,30). Im glasigen Zustand erhalten wir praktisch die gleichen Widerstandswerte und die gleichen Temperaturkoeffizienten wie die oben genannten Autoren (s.S.128).

Was das relative Maximum bei etwa -73 °C betrifft, so ist zu erwähnen, dass in der Gegend des Transformationsgebietes flüssig-glasig die Messungen wegen der grossen Relaxationszeiten und den hohen Widerstandswerten nur extrem schwer auszuführen sind und daher diesen Werten eine geringere Genauigkeit und Zuverlässigkeit zukommt.

Zu unseren Gunsten und gegen die Arbeit von Kobeko spricht der Umstand, dass wir für Zimmertempetemperatur (25 °C) beispielsweise für Glyzerin den

Wert:	$\varrho_{25°} = 2{,}4 \cdot 10^7\,\Omega$	fanden,
während Kobeko:	$\varrho_{25°} \approx 2 \cdot 10^5\,\Omega$	erhielt,
und d'Ans-Lax (8)	$\varrho_{25°} \approx 1{,}56 \cdot 10^7\,\Omega$	angibt.

XI. Literaturverzeichnis:

1) Beilsteins — Handbuch d. org. Chem., IV. Auflage Bd. 1, 2. Erg. Bd. 1-151

2) Bergmann, L.: — Der Ultraschall, Hirzel-Verlag, Stuttgart, (1945), 5. Auflage.

3) Bock, R.: — Z. f. phys. Chem., (1925), S. 534

4) Böttcher, C. J. F.: — Theory of electric polarisation, Elsvier publishing compagny, (1952), Amsterdam.

5) Calker, J. v.: Aubke, B; — Die Beeinflussung der inneren Reibung v. Flüssigkeiten durch elektr. Felder, Z. f. Physik, (1952), S. 433.

6) Cole, R. H.: — Dielectric relaxation in glycol, propylen, propanol, J. of chem. physics, 19, Nr. 11, (1952)

7) Cole, R. H.: — High frequency dispersion in n-propanol, J. of chem. phys., 20, Nr. 9, (1952)

8) D'Ans-Lax: — Taschenbuch f. Chemiker u. Physiker, Berlin-Heidelberg-Göttingen, Springer-Verlag, (1949).

9) Davidson, D. W.: Cole, R. H.; — Dielectric relaxation in glycerine, J. of chem. phys., 18, Nr. 7, (1950).

10) Dodd, C.: Roberts, N.; — Dielectric measurements in supercooled liquids, Proc. of the phys. soc., 63, Teil 10, Nr. 370 B, (1950), S. 814.

11) Debye, P.: — Polar molecules, Dover publications, New York, (1928).

12) Eder, X.: — Diel. Verluste in Eis, Funk und Ton, Nr, 1, (1947), S. 21.

13) Eucken, A.: — Lehrb. d. phys. Chem., Bd. II_1, II_2, Akad. Verlagsges., Leipzig, (1949).

14) Eyring, H.: — J. of chem. phys., 4, (1936), S. 283.

15) Freyer, E.: Hubbard, J. C., Andrews, D.; — Sonic studies of the phys. properties of liquids, J. of the amer. chem. soc., LI, (1929), S. 759.

16) Gibson, G. E.: Giauque, W. F.; — Third law of thermodynamics, J. of the amer. chem. soc., XLV, (1923), S. 93.

17) Gierer, A.: Wirtz, K.; — Z. Theorie d. Ultrschallabs., Z. f. Naturforschg., 5a, Heft 5, (1950), S. 270

18) Glocker, R.: Hendus, H.; — Die Atomanordnung in amorph. festen Stoffen, Z. f. Elektrochem., 48, (1942) S. 327.

19) Guillien,R.: Sur les diagrammes représentant les propriétés dielectriques,Ann. Univers.Saraviensis II,Heft 1/2, (1953),S.61.

20) Harms,H.: Die Energieverhältnisse der OH-OH-Bindg.,Z.f.phys.Chem.,(B),43, Heft 11,(1939),S.257.

21) Hendus,H.: Die Struktur des explosiblen Antimons u.d.glasigen Selens,Z.f. Physik,119, (1942),S.265.

22) Jenckel,E.: Untersuch.üb.d.Glaszustand u.d. Transform.Pkt.d.Gläser, Z.f. Elektrochem.,45, (1939),S.202.

23) Jones,G.O.: Simon,F.E.; Qu'est-ce qu'un verre?, Endeavour, 8,Nr.32,(1949),S.175.

24) Joos,G.: Lehrb.d.theor.Phys.,Akad.Verlgs., Leipzig,(1942).

25) Kardos,A.: Theorie d.Wärmeleitg.v.Flüssigkeit., Forschg.a.d.Geb.d.Ing.Wes.,5, (1934),S.14.

26) Kaye,W.C.: Higgins,W.F.; The therm.conduct.of cer tain liquids, Proc.of the Royal Soc. of London,(A),CXII,(1928),S.459.

27) Kneser,H.O.: Molekulare Schallabsorption und Dispersion, Erg.d.ex.Naturwiss., 22, (1949),S.123.

28) Kneser,H.O.: Mech.Relax.einfacher Syst.,i.Druck

29) Kobeko,P.: Kuvshinski, Shishkin,N.; An investigation of the amorphous state,Techn.phys.of the USSR,5, Nr.6,(1936),S.414.

30) Kobeko,P.: Kuvshinski,E., Shishkin,N.; Studies od the amorphous state, Acta physicochimica USSR,6,Nr.2, (1937),S.255.

31) Kohlrausch,F.: Prakt.Physik, 19.Auflg.,Leipzig-Berlin,Verlg.Teubner,(1944).

32) Kronig,R.de: Zur Theorie d.Relaxationserschg., Phys.Zeitschr.,39.Jhrg.,(1938), S.823.

33) Kuhn,W.: Bez.zwisch.Viskosität u.elast. Eigenschaft...,Z.f.phys.Chem.(B), 42, (1939),S.1.

34) Landoldt-Börnstein: Zahlenwerte u.Funktionen,6.Auflg, 1.Bd.,3.Teil.

35) Lewis,G.N.: Randall,M.; Thermodynamics...,McGraw-Hill Book Comp.,New York, (1923)

36) Meissner,W.: Z.f.angew.Phys., Heft 1/2,(1948), S.75.

37) Müller,F.H.: Dielektr.Verhalt.i.Zusammenhang mit d.polaren Aufbau d.Materie, Erg.d.ex.Naturwissensch., 17, (1938),S.165.

38) Müller,F.H.: " " " , 25, (1951),S.359.

39) Müller,F.H.: Allg.Probl.d.spektr.Analyse,i.Druck

40) Müller,F.H.: Platzwechsel u.Relaxation, i.Druck

41) Nitsche,R.: Pfestorf,G.; Bewertung u.Prüfg.elektrotechn. Isolierstoffe.

42) Parks,G.S.: Huffmann,H.M.; Studies on glass, J.of the phys. chem.,31,(1927),S.1842.

43) Polay,J.Ph.: Note on the dielectr.relax.on glyc., Physica,XIX,Nr.3,(1953),S.301.

44) Prietzschk,A.: Röntgenuntersuchungen an unterkühlt.Alkohol, Z.f.Physik,117, Heft 7/8, (1941),S.482.

45) Pryde,J.A.: Jones,G.O.; Nature, Bd.170,Nr.4330,(1952),S.685.

46) Rau,W.: Gefriervorgänge des Wassers, Schr. d.dtsch.Akad.d.Luftfahrtforschg., 8,Heft 2,(1944),S.65.

47) Rau,W.: Eiskeimbildg.durch dielktr.Polarisation,Z.f.Naturforschg.,6a, Heft 11,(1951),S.649.

48) Riedel,L.: Wärmeleitfähigkeitsmessungen an Flüssigkeiten, Mitt.d.Kältetechn. Institutes Karlsruhe,Nr.2,(1949).

49) Samsoen,O.: Contribution à l'étude de l'état vitreux et de la dilatation des verres, Ann.de phys.,IX,(1928),S.35

50) Schaaffs,W.: Schallgeschwindigkeit und Molekülstruktur, Erg.d.ex.Naturwiss., (1951),S.110.

51) Schmauch,H.: Ü.d.Aufbau u.d.Wirkungsweise d. Ultraschallimpulsgeräte, Metall, Heft 7/8,(1953),S.234.

52) Schmauch,H.: Bentz,W.; Ein kombiniertes Zeit- und Phasenmodulations- sowie Demodulationsverfahren z.Durchf.v.Schallgeschwindigkeitsmessungen,i.Druck.

53) Simon,F.: Ü.d.Zustand d.unterkühlt.Flüssigkeiten u.Gläser, Z.f.anorg.u.allg. Chem.,202, (1931),S.219.

54) Smekal,A.: Die Einfrierviskosität v.Silikatgläsern, Z.f.Elektrochem.,45,(1939), S.158.

55) Smekal,A.: Z.f.phys.Chem.,(B),(1941),S.114.

56) Société de Chimie - Physique: Changements de phases,Paris 1952.

57) Schulz,A.; Knappe,W.; Die refraktometr.Bestimmung d.Wirksamkeit v.Weichmachern b.Polyvinylchlorid, Kunststoffe,41.Jhrg.,Heft 10, S.321.

58) Schulz,A.: Unters.ü.d.diel.Verhalten v.Glyzerin, Ann.Universitas Saraviensis,II, Heft 1/2,(1953),S.47.

59) Tammann,G.: Der Glaszustand, Leipzig,Verlag Voss, (1933).

60) Timmermans,J.: Comm.Leiden,Supplement Nr.64 a,(1928).

61) Ueberreiter: Z.f.phys.Chem.,Bd.45/46.

62) Yin Lin - Wang: Ü.d.Dipolmomente u.innermolekulare Assoziation v.mehrwert.Alkoholen, Z.f.phys.Chem.(B),45,(1940),S.323.